

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Dezember 2004 (02.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/104137 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 19/30 (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005234 (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Mai 2004 (14.05.2004) (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch (72) Erfinder; und

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HECKMEIER, Michael [DE/DE]; Gutenbergstrasse 7, 69502 Hemsbach (DE). REIFFENRATH, Volker [DE/DE]; Jahnstrasse 18, 64380 Rossdorf (DE). SAITO, Izumi [JP/DE]; Landeskronstrasse 25, 64285 Darmstadt (DE).

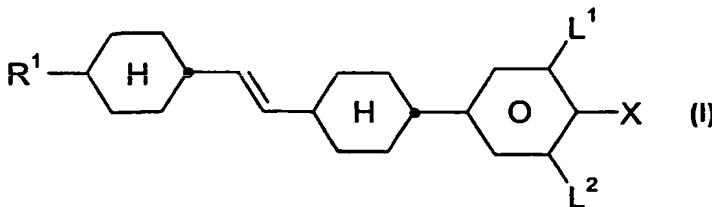
(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LIQUID-CRYSTALLINE MEDIUM

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGKRISTALLINES MEDIUM



(57) Abstract: The invention relates to a liquid-crystalline medium based on a mixture of polar compounds. Said medium is characterised in that it contains one or more compounds of formula (I), in which R¹, L¹ and L² are defined as cited in claim (1). The invention also relates to the use of said compounds for electro-optical purposes, in particular TN monitor applications.

WO 2004/104137 A1

ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) enthält, worin R¹, L¹ und L² die in Anspruch (1) angegebenen Bedeutungen haben, sowie deren Verwendung für elektrooptische Zwecke, insbesondere TN-Monitor-Anwendungen.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft

Flüssigkristallines Medium

Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium, sowie dessen Verwendung für elektrooptische Zwecke und dieses Medium
5 enthaltende Anzeigen.

Flüssige Kristalle werden vor allem als Dielektrika in Anzeigevorrichtungen verwendet, da die optischen Eigenschaften solcher Substanzen durch eine angelegte Spannung beeinflusst werden können. Elektrooptische

10 Vorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen sind dem Fachmann bestens erkannt und können auf verschiedenen Effekten beruhen. Derartige Vorrichtungen sind beispielsweise Zellen mit dynamischer Streuung, DAP-Zellen (Deformation aufgerichteter Phasen), Gast/Wirt-Zellen, TN-Zellen mit verdrillt nematischer ("twisted nematic") Struktur,
15 STN-Zellen ("super-twisted nematic"), SBE-Zellen ("superbirefringence effect") und OMI-Zellen ("optical mode interference"). Die gebräuchlichsten Anzeigevorrichtungen beruhen auf dem Schadt-Helfrich-Effekt und besitzen eine verdrillt nematische Struktur.

20 Die Flüssigkristallmaterialien müssen eine gute chemische und thermische Stabilität und eine gute Stabilität gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung besitzen. Ferner sollten die Flüssigkristallmaterialien niedere Viskosität aufweisen und in den Zellen kurze Ansprechzeiten, tiefe Schwellenspannungen und einen hohen Kontrast
25 ergeben.

Weiterhin sollten sie bei üblichen Betriebstemperaturen, d.h. in einem möglichst breiten Bereich unterhalb und oberhalb Raumtemperatur eine geeignete Mesophase besitzen, beispielsweise für die oben genannten
30 Zellen eine nematische oder cholesterische Mesophase. Da Flüssigkristalle in der Regel als Mischungen mehrerer Komponenten zur Anwendung gelangen, ist es wichtig, dass die Komponenten untereinander gut mischbar sind. Weitere Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit, die dielektrische Anisotropie und die optische Anisotropie, müssen je nach
35 Zellentyp und Anwendungsgebiet unterschiedlichen Anforderungen

genügen. Beispielsweise sollten Materialien für Zellen mit verdrillt nematischer Struktur eine positive dielektrische Anisotropie und eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

5 Beispielsweise sind für Matrix-Flüssigkristallanzeigen mit integrierten nicht-linearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte (MFK-Anzeigen) Medien mit großer positiver dielektrischer Anisotropie, breiten nematischen Phasen, relative niedriger Doppelbrechung, sehr hohem spezifischen Widerstand, guter UV- und Temperaturstabilität und geringerem
10 Dampfdruck erwünscht.

Derartige Matrix-Flüssigkristallanzeigen sind bekannt. Als nichtlineare Elemente zur individuellen Schaltung der einzelnen Bildpunkte können beispielsweise aktive Elemente (d.h. Transistoren) verwendet werden.

15 Man spricht dann von einer "aktiven Matrix", wobei man zwei Typen unterscheiden kann:

1. MOS (Metal Oxide Semiconductor) oder andere Dioden auf Silizium-Wafer als Substrat.

20 2. Dünnfilm-Transistoren (TFT) auf einer Glasplatte als Substrat.

Die Verwendung von einkristallinem Silizium als Substratmaterial beschränkt die Displaygröße, da auch die modulartige Zusammensetzung verschiedener Teildisplays an den Stößen zu Problemen führt.

Bei dem aussichtsreicheren Typ 2, welcher bevorzugt ist, wird als elektro-optischer Effekt üblicherweise der TN-Effekt verwendet. Man unterscheidet zwei Technologien: TFT's aus Verbindungshalbleitern wie z.B. CdSe oder
30 TFT's auf der Basis von polykristallinem oder amorphem Silizium. An letzterer Technologie wird weltweit mit großer Intensität gearbeitet.

Die TFT-Matrix ist auf der Innenseite der einen Glasplatte der Anzeige aufgebracht, während die andere Glasplatte auf der Innenseite die transparente Gegenelektrode trägt. Im Vergleich zu der Größe der
35

5 Bildpunkt-Elektrode ist der TFT sehr klein und stört das Bild praktisch nicht. Diese Technologie kann auch für voll farbtaugliche Bilddarstellungen erweitert werden, wobei ein Mosaik von roten, grünen und blauen Filtern derart angeordnet ist, dass je ein Filterelement einem schaltbaren Bildelement gegenüber liegt.

10 Die TFT-Anzeigen arbeiten üblicherweise als TN-Zellen mit gekreuzten Polarisatoren in Transmission und sind von hinten beleuchtet.

15 Der Begriff MFK-Anzeigen umfasst hier jedes Matrix-Display mit integrierten nichtlinearen Elementen, d.h. neben der aktiven Matrix auch Anzeigen mit passiven Elementen wie Varistoren oder Dioden (MIM = Metall-Isolator-Metall).

20 Derartige MFK-Anzeigen eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen (z.B. Taschenfernseher) oder für hochinformative Displays für Rechneranwendungen (Laptop) und im Automobil- oder Flugzeugbau. Neben Problemen hinsichtlich der Winkelabhängigkeit des Kontrastes und der Schaltzeiten resultieren bei MFK-Anzeigen Schwierigkeiten bedingt durch nicht ausreichend hohen spezifischen Widerstand der Flüssigkristallmischungen [TOGASHI, S., SEKOGUCHI, K., TANABE, H., YAMAMOTO, E., SORIMACHI, K., TAJIMA, E., WATANABE, H., SHIMIZU, H., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: A 210-288 Matrix LCD Controlled by Double Stage Diode Rings, p. 141 ff, Paris; STROMER, M., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: Design of Thin Film Transistors for Matrix Adressing of Television Liquid Crystal Displays, p. 145 ff, Paris]. Mit abnehmendem Widerstand verschlechtert sich der Kontrast einer MFK-Anzeige und es kann das Problem der "after image elimination" auftreten. Da der spezifische Widerstand der Flüssigkristallmischung durch

25 Wechselwirkung mit den inneren Oberflächen der Anzeige im allgemeinen über die Lebenszeit einer MFK-Anzeige abnimmt, ist ein hoher (Anfangs)-Widerstand sehr wichtig, um akzeptable Standzeiten zu erhalten. Insbesondere bei low-volt-Mischungen war es bisher nicht möglich, sehr hohe spezifische Widerstände zu realisieren. Weiterhin ist es wichtig, dass

30 der spezifische Widerstand eine möglichst geringe Zunahme bei

35

steigender Temperatur sowie nach Temperatur- und/oder UV-Belastung zeigt. Besonders nachteilig sind auch die Tieftemperatureigenschaften der Mischungen aus dem Stand der Technik. Gefordert wird, dass auch bei tiefen Temperaturen keine Kristallisation und/oder smektische Phasen 5 auftreten und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität möglichst gering ist. Die MFK-Anzeigen aus dem Stand der Technik genügen somit nicht den heutigen Anforderungen.

Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach MFK-Anzeigen mit 10 sehr hohem spezifischen Widerstand bei gleichzeitig großem Arbeitstemperaturbereich, kurzen Schaltzeiten auch bei tiefen Temperaturen und niedriger Schwellenspannung, die diese Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße zeigen.

15 Bei TN-(Schadt-Helfrich)-Zellen sind Medien erwünscht, die folgende Vorteile in den Zellen ermöglichen:

- erweiterter nematischer Phasenbereich (insbesondere zu tiefen Temperaturen)
- lagerstabil, auch bei extrem tiefen Temperaturen
- Schaltbarkeit bei extrem tiefen Temperaturen (out-door-use, Automobil, Avionik)
- erhöhte Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung (längere Lebensdauer)

20 Mit den aus dem Stand der Technik zur Verfügung stehenden Medien ist 30 es nicht möglich, diese Vorteile unter gleichzeitigem Erhalt der übrigen Parameter zu realisieren.

Bei höher verdrillten Zellen (STN) sind Medien erwünscht, die eine höhere 35 Multiplexierbarkeit und/oder kleinere Schwellenspannung und/oder breitere nematische Phasenbereiche (insbesondere bei tiefen Temperaturen)

ermöglichen. Hierzu ist eine weitere Ausdehnung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes (Klärpunkt, Übergang smektisch-nematisch bzw. Schmelzpunkt, Viskosität, dielektrische Größen, elastische Größen) dringend erwünscht.

5

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde Medien, insbesondere für derartige MFK-, TN- oder STN-Anzeigen, bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße, und vorzugsweise gleichzeitig sehr hohe spezifische Widerstände und niedrige

10

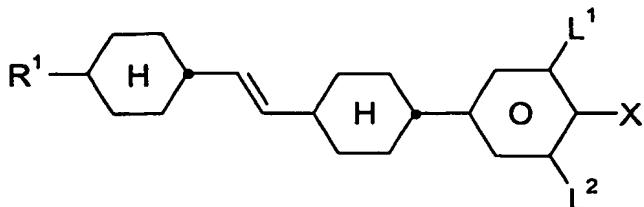
Schwellenspannungen aufweisen.

Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man in Anzeigen erfindungsgemäße Medien verwendet.

15

Gegenstand der Erfindung ist somit ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere Verbindungen der Formel I,

20



I

25

enthält,

worin

R¹

30

einen halogenierten oder unsubstituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -CH=CH-, -O-, -CO-O- oder -O-CO- so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

35

- 6 -

X F, Cl, CN, SF₅, halogenierter Alkylrest, halogenierter Alkenylrest, halogenierter Alkoxyrest oder halogenierter Alkenyloxyrest mit bis zu 6 C-Atomen,

5 L¹ und L² jeweils unabhängig voneinander H oder F

bedeuten.

Die erfindungsgemäßen Mischungen auf der Basis eines Gemisches von 10 polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie sind vorzugsweise für Monitor- und TV-Anwendungen geeignet, da sie sich durch niedrige Rotationsviskositäten (γ_1) und hohe Δn -Werte auszeichnen. Insbesondere geeignet sind die erfindungsgemäßen Mischungen für TN-TFT-Monitoranwendungen und in Anwendungen mit 5V-Treibern oder mit 15 Treibern mit höheren Spannungen. Durch die breite nematische Phase der Verbindungen der Formel I und das sehr gute γ_1/T_{NI} -Verhältnis sind die erfindungsgemäßen Mischungen insbesondere für TN-TFT- und IPS-Anwendungen geeignet.

20 Die Verbindungen der Formeln I besitzen einen breiten Anwendungsbereich und sind zum Teil bekannt aus den Offenlegungsschriften EP 0 727 406 A1, WO 95/30723 und EP 0 571 916 A1. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der 25 Formeln I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

30 Die Verbindungen der Formeln I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

X bedeutet in den Verbindungen der Formel I vorzugsweise F, Cl, CN, NCS, CF₃, SF₅, CF₂H, OCF₃, OCF₂H, OCFHCF₃, OCFHCFH₂, OCFHCF₂H, OCF₂CH₃, OCF₂CFH₂, OCF₂CF₂H, OCF₂CF₂CF₂H, OCF₂CF₂CFH₂, OCFHCF₂CF₃, OCFHCF₂CF₂H, OCFHCFHCF₃,

5 OCH₂CF₂CF₃, OCF₂CF₂CF₃, OCF₂CFHCFH₂, OCF₂CH₂CF₂H, OCFHCF₂CFH₂, OCFHCFHCF₂H, OCFHCH₂CF₃, OCH₂CFHCF₃, OCH₂CF₂CF₂H, OCF₂CFHCH₃, OCF₂CH₂CFH₂, OCFHCF₂CH₃, OCFHCFHCF₂H, OCFHCH₂CF₃, OCH₂CF₂CFH₂, OCFHCFHCH₃, OCFHCH₂CFH₂, OCH₂CF₂CH₃,

10 OCH₂CFHCFH₂, OCH₂CH₂CF₂H, OCHCH₂CH₃, OCH₂CFHCH₃, OCH₂CH₂CF₂H, OCCIFCF₃, OCCIFCCIF₂, OCCIFCFH₂, OCFHCCI₂F, OCCIFCF₂H, OCCIFCCIF₂, OCF₂CCI₂H, OCF₂CCl₂H, OCF₂CCl₂F, OCF₂CCIFH, OCF₂CCIF₂, OCF₂CF₂CCIF₂, OCF₂CF₂CCl₂F, OCCIFCF₂CF₃, OCCIFCF₂CF₂H, OCCIFCF₂CCl₂F, OCCIFCFHCF₃, OCCIFCCIFCF₃,

15 OCCl₂CF₂CF₃, OCCIHCF₂CF₃, OCCIFCF₂CF₃, OCCIFCCIFCF₃, OCF₂CCI₂CFH₂, OCF₂CF₂CCl₂F, OCF₂CCl₂CF₂H, OCF₂CH₂CCIF₂, OCCIFCF₂CFH₂, OCFHCF₂CCl₂F, OCCIFCFHCF₂H, OCCIFCCIFCF₂H, OCFHCFHCCIF₂, OCCIFCH₂CF₃, OCFHCCI₂CF₃, OCCl₂CFHCF₃, OCH₂CCIFCF₃, OCCl₂CF₂CF₂H, OCH₂CF₂CCl₂F, OCF₂CCIFCH₃,

20 OCF₂CFHCCI₂H, OCF₂CCl₂CFH₂, OCF₂CH₂CCl₂F, OCCIFCF₂CH₃, OCFHCF₂CCl₂H, OCCIFCCIFCFH₂, OCFHCFHCCl₂F, OCCIFCH₂CF₃, OCFHCCI₂CF₃, OCCl₂CF₂CFH₂, OCH₂CF₂CCl₂F, OCF₂CH₂CCl₂H, OCCIFCFHCH₃, OCF₂CCIFCCl₂H, OCCIFCH₂CFH₂, OCFHCCI₂CFH₂, OCCl₂CF₂CH₃,

25 OCH₂CF₂CCI₂H, OCCl₂CFHCFH₂, OCH₂CCIFCFCl₂, OCH₂CH₂CF₂H, OCCIHCCI₂H, OCH₂CCI₂CF₂H, OCCIFCH₂CH₃, OCFHCH₂CCl₂H, OCCIHCFHCCIH₂, OCH₂CFHCCI₂H, OCCl₂CH₂CF₂H, OCH₂CCl₂CF₂H, CH=CF₂, CF=CF₂, OCH=CF₂, OCF=CF₂, CH=CHF, OCH=CHF, CF=CHF, OCF=CHF, insbesondere F, Cl, CN, NCS, CF₃, SF₅, CF₂H, OCF₃, OCF₂H,

30 OCFHCF₃, C₂F₅, C₃F₇, OCFHCFH₂, OCFHCF₂H, OCF₂CH₃, OCF₂CFH₂, OCF₂CF₂H, OCF₂CF₂CFH₂, OCFHCF₂CF₃, OCFHCF₂CF₂H, OCF₂CF₂CF₃ oder OCF₂CHFCF₃.

In den Verbindungen der Formel I bedeutet X vorzugsweise F oder OCF₃. L¹ und L² bedeuten vorzugsweise H. R¹ bedeutet vorzugsweise Alkenyl.

Falls R¹ in Formel I einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradedoxy.

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2-(= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadexyl.

Falls R¹ einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch -CH=CH- ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl. Vorzugsweise bedeutet R¹ CH₂=CH, CH₃CH=CH, CH₂=CHCH₂CH₂ oder CH₃CH=CHCH₂CH₂.

Falls R¹ einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch -O- und eine durch -CO- ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beinhalten diese eine Acyloxygruppe -CO-O- oder eine Oxycarbonylgruppe -O-CO-. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome. Sie bedeuten demnach besonders Acetoxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 2-Acetyloxypropyl, 3-Propionyl-oxypropyl, 4-Acetyl-oxy-

butyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxy carbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl,

Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)-ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)-

5 propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)-propyl oder 4-(Methoxycarbonyl)-butyl.

Falls R¹ einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes -CH=CH- und eine benachbarte CH₂-Gruppe durch CO oder CO-O oder O-CO ersetzt ist, so kann dieser geradkettig

10 oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypentyl,

15 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxy nonyl, 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxy pentyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 9-Methacryloyloxy nonyl.

Falls R¹ einen einfach durch CN oder CF₃ substituierten Alkyl- oder

20 Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig. Die Substitution durch CN oder CF₃ ist in beliebiger Position.

Falls R¹ einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und

25 Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in ω -Position.

30 Verbindungen mit verzweigten Flügelgruppen R¹ können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugt verzweigte Reste R¹ sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 5 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethyhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy.

10 Falls R¹ einen Alkyrest darstellt, in dem zwei oder mehr CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -CO-O- ersetzt sind, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sind. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Bis-carboxy-methyl, 2,2-Bis-carboxy-ethyl, 3,3-Bis-carboxy-propyl, 4,4-Bis-carboxy-butyl, 5,5-Bis-carboxy-pentyl, 6,6-Bis-carboxy-hexyl, 7,7-Bis-carboxy-heptyl, 8,8-Bis-carboxy-octyl, 9,9-Bis-carboxy-nonyl, 10,10-Bis-carboxy-decyl, Bis-(methoxy-carbonyl)-methyl, 15 2,2-Bis-(methoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(methoxy-carbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxy-carbonyl)-pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl, 7,7-Bis-(methoxy-carbonyl)-heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(ethoxy-carbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)-propyl, 20 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.

25 Die Verbindungen der Formeln I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen. Die Verbindungen der Formel I können z. B. 30 hergestellt werden, wie in der WO 95/30723 beschrieben.

35 Gegenstand der Erfindung sind auch elektrooptische Anzeigen (insbesondere STN- oder MFK-Anzeigen mit zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden, integrierten nicht-linearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte auf den Trägerplatten und

einer in der Zelle befindlichen nematischen Flüssigkristallmischung mit positiver dielektrischer Anisotropie und hohem spezifischem Widerstand), die derartige Medien enthalten sowie die Verwendung dieser Medien für elektrooptische Zwecke.

5

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen eine bedeutende Erweiterung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes.

10

Die erzielbaren Kombinationen aus Klärpunkt, Viskosität bei tiefer Temperatur, thermischer und UV-Stabilität und dielektrischer Anisotropie übertreffen bei weitem bisherige Materialien aus dem Stand der Technik.

15

Die Forderung nach hohem Klärpunkt, nematischer Phase bei tiefer Temperatur sowie einem hohen $\Delta\epsilon$ konnte bislang nur unzureichend erfüllt werden. Systeme wie z.B. ZLI-3119, weisen zwar einen vergleichbaren Klärpunkt und vergleichbar günstige Viskositäten auf, besitzen jedoch ein $\Delta\epsilon$ von nur +3. Andere Mischungssysteme besitzen vergleichbare Viskositäten und Werte von $\Delta\epsilon$, weisen jedoch nur Klärpunkte in der Gegend von 60 °C auf.

20

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es bei Beibehaltung der nematischen Phase bis -20 °C und bevorzugt bis -30 °C, besonders bevorzugt bis -40 °C, Klärpunkte oberhalb 60 °C, vorzugsweise oberhalb 65 °C, besonders bevorzugt oberhalb 70 °C, gleichzeitig dielektrische Anisotropiewerte $\Delta\epsilon \geq 6$, vorzugsweise ≥ 8 und einen hohen Wert für den spezifischen Widerstand zu erreichen, wodurch hervorragende STN- und MFK-Anzeigen erzielt werden können. Insbesondere sind die Mischungen durch kleine Operationsspannungen gekennzeichnet. Die TN-Schwellen liegen in der Regel unterhalb 2,0 V, vorzugsweise unterhalb 1,9 V, besonders bevorzugt $\leq 1,8$ V.

25

Es versteht sich, dass durch geeignete Wahl der Komponenten der erfindungsgemäßen Mischungen auch höhere Klärpunkte (z.B. oberhalb 110 °C) bei höheren Schwellenspannungen oder niedrigere Klärpunkte bei niedrigeren Schwellenspannungen unter Erhalt der anderen vorteilhaften Eigenschaften realisiert werden können. Ebenso können bei entsprechend

30

35

wenig erhöhten Viskositäten Mischungen mit größerem $\Delta\epsilon$ und somit geringen Schwellen erhalten werden. Die erfindungsgemäßen MFK-Anzeigen arbeiten vorzugsweise im ersten Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry [C.H. Gooch und H.A. Tarry, Electron. Lett. 10, 2-4, 5 1974; C.H. Gooch und H.A. Tarry, Appl. Phys., Vol. 8, 1575-1584, 1975], wobei hier neben besonders günstigen elektrooptischen Eigenschaften, wie z.B. hohe Steilheit der Kennlinie und geringe Winkelabhängigkeit des Kontrastes (DE-PS 30 22 818) bei gleicher Schwellenspannung wie in einer analogen Anzeige im zweiten Minimum, eine kleinere dielektrische 10 Anisotropie ausreichend ist. Hierdurch lassen sich unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen im ersten Minimum deutlich höhere spezifische Widerstände verwirklichen als bei Mischungen mit Cyanverbindungen. Der Fachmann kann durch geeignete Wahl der einzelnen Komponenten und deren Gewichtsanteilen mit einfachen Routine- 15 methoden die für eine vorgegebene Schichtdicke der MFK-Anzeige erforderliche Doppelbrechung einstellen.

Die Fließviskosität ν_{20} bei 20 °C ist vorzugsweise $< 60 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, besonders bevorzugt $< 50 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Die Rotationsviskosität γ_1 der erfindungsgemäßen 20 Mischungen bei 20 °C ist vorzugsweise $< 120 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, besonders bevorzugt $< 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, ganz besonders bevorzugt $< 80 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Der nematische Phasenbereich ist vorzugsweise mindestens 90°, insbesondere 25 mindestens 100°. Vorzugsweise erstreckt sich dieser Bereich mindestens von -20° bis +80°.

Bei Flüssigkristallanzeigen ist eine kleine Schaltzeit erwünscht. Dies gilt 25 besonders für Anzeigen die Videowiedergabe-fähig sind. Für derartige Anzeigen werden Schaltzeiten (Summe: $t_{on} + t_{off}$) von maximal 25 ms benötigt. Die Obergrenze der Schaltzeit wird durch die Bildwiederholfrequenz bestimmt.

Messungen des "Voltage Holding-ratio" (HR) [S. Matsumoto et al., Liquid 30 Crystals 5, 1320 (1989); K. Niwa et al., Proc. SID Conference, San Francisco, June 1984, p. 304 (1984); G. Weber et al., Liquid Crystals 5, 35 1381 (1989)] haben ergeben, dass erfindungsgemäße Mischungen

enthaltend Verbindungen der Formel I eine deutlich kleinere Abnahme des HR mit steigender Temperatur aufweisen als analoge Mischungen enthaltend anstelle den Verbindungen der Formel I

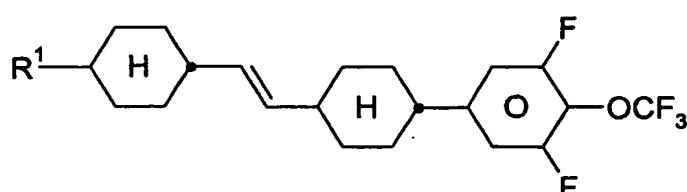
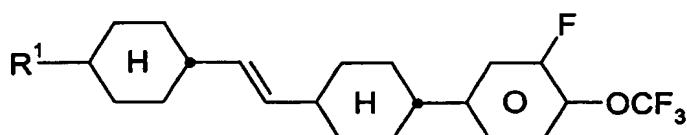
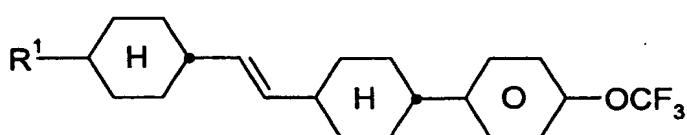
5 Cyanophenylcyclohexane der Formel $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CN}$ oder Ester der

Formel $R-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$.

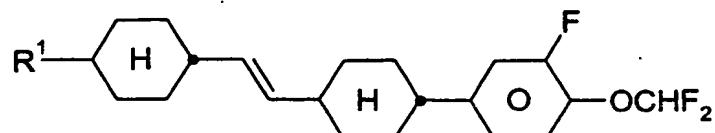
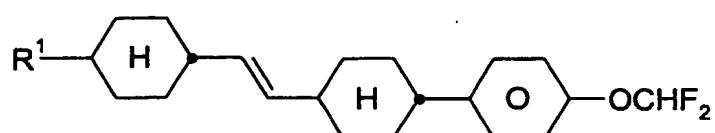
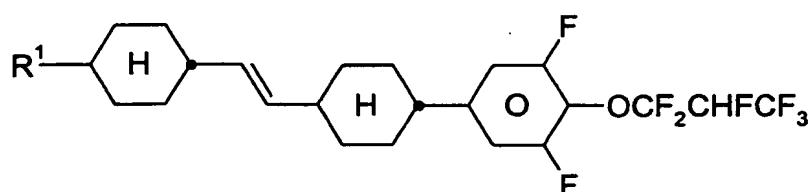
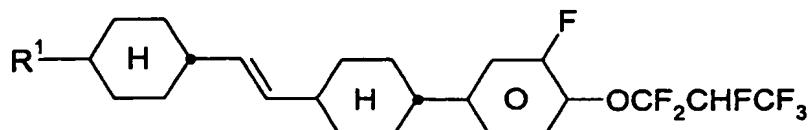
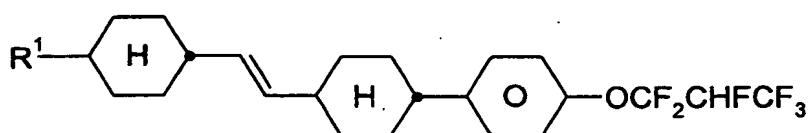
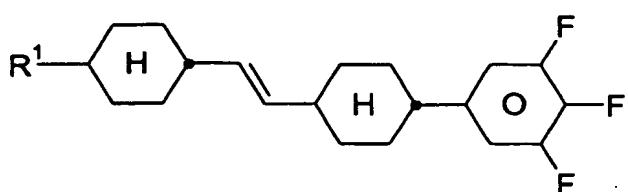
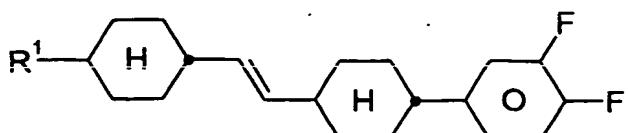
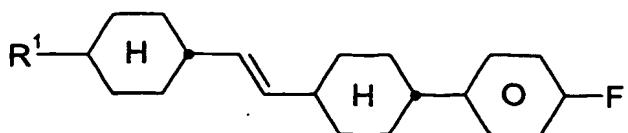
10 Auch die UV-Stabilität der erfindungsgemäßen Mischungen ist erheblich besser, d.h. sie zeigen eine deutlich kleinere Abnahme des HR unter UV-Belastung.

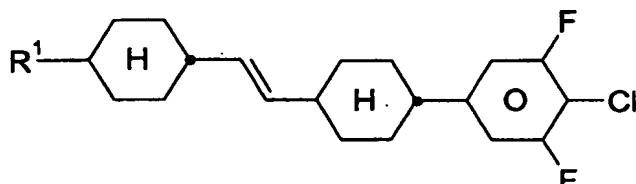
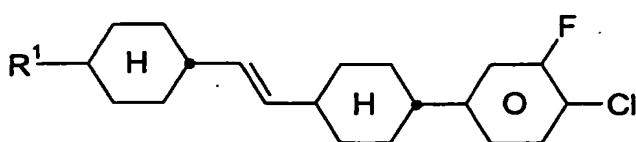
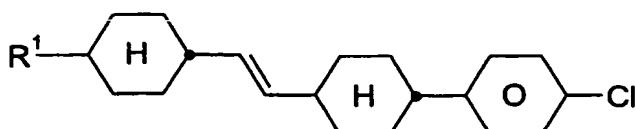
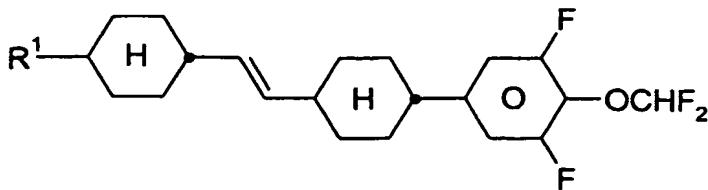
15 Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten vorzugsweise wenig (≤ 10 Gew.%) oder keine Nitrile. Die Werte für die Holding Ratio der erfindungsgemäßen Mischungen sind vorzugsweise $> 98\%$, insbesondere $> 99\%$ bei 20°C .

20 Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind Verbindungen der Formeln I-1 bis I-15:



- 14 -





worin R¹ die in Formel I angegebene Bedeutung hat.

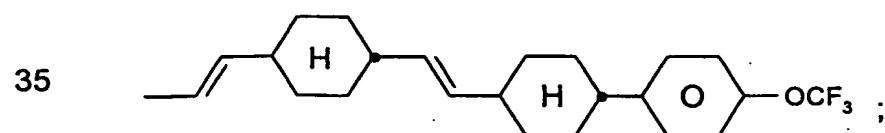
20 Von diesen bevorzugten Verbindungen sind besonders bevorzugt solche der Formeln I-1, I-2, I-3 und I-4, insbesondere die der Formeln I-1 und I-2.

25 R¹ bedeutet in den Verbindungen der Formeln I-1 bis I-15 vorzugsweise Alkenyl, insbesondere 1-Alkenyl oder 3-Alkenyl. Besonders bevorzugt bedeutet R¹ CH₃CH=CH oder CH=CH.

Bevorzugte Ausführungsformen sind im folgenden angegeben:

30

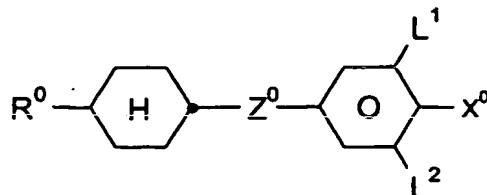
- Das Medium enthält ein, zwei oder mehr Verbindungen der Formeln I-1 bis I-15;
- Das Medium enthält die Verbindung



- 16 -

- Das Medium enthält vorzugsweise ein oder mehrere Zweikern-Verbindungen der Formel K

5



K

10

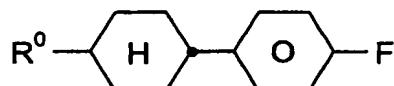
worin R^0 , X^0 , L^1 , L^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben und Z^0 Einfachbindung, $-COO-$, $-OOC-$, $-OCF_2-$, C_2F_4- , $-CF_2O-$, $-CF=CF-$, $-C_2H_4-$, $-(CH_2)_4-$, $-OCH_2-$ oder $-CH_2-$ bedeutet.

15

Der Anteil an Verbindungen K in der Mischung beträgt 5-40 %, vorzugsweise 5-30 %, insbesondere 5-20 %.

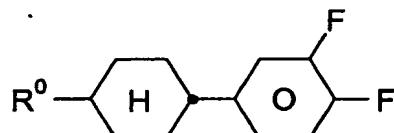
Besonders bevorzugte Zweikern-Verbindungen sind die Verbindungen der Formeln K-1 bis K-27

20



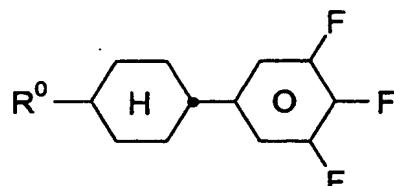
K-1

25



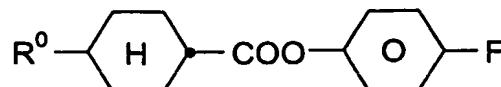
K-2

30



K-3

35



K-4

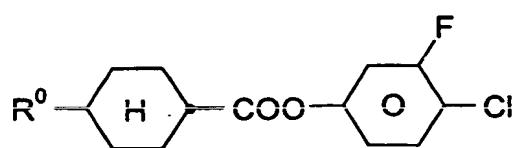
- 17 -

		K-5
5		K-6
10		K-7
15		K-8
20		K-9
25		K-10
30		K-11
35		K-12



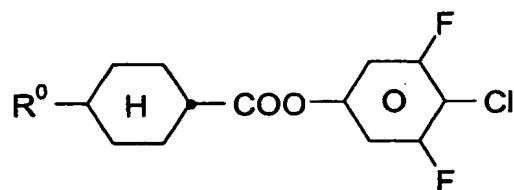
K-13

5



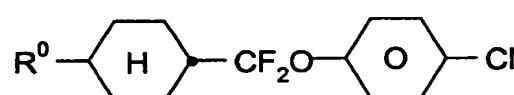
K-14

10



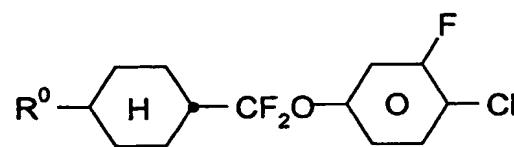
K-15

15



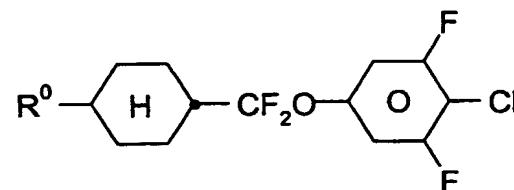
K-16

20



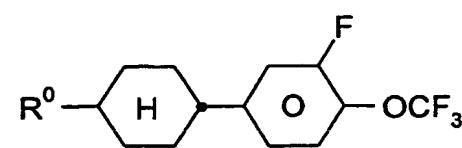
K-17

25

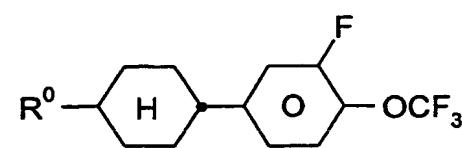


K-18

30

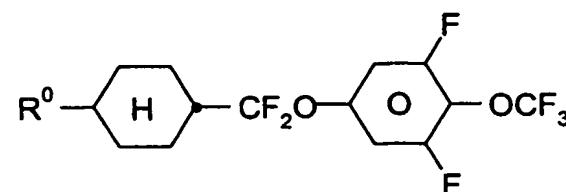
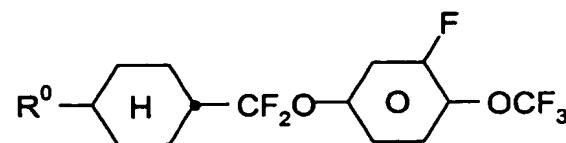
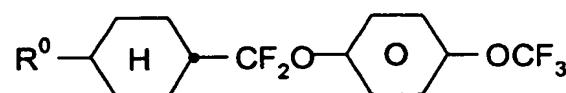
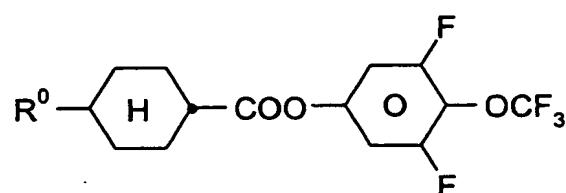
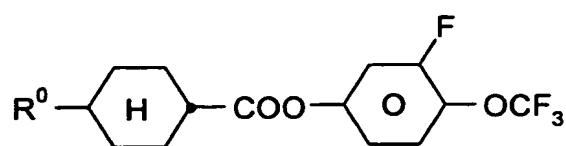
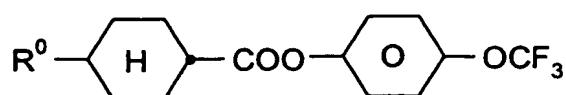
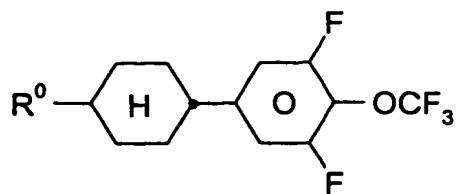


K-19

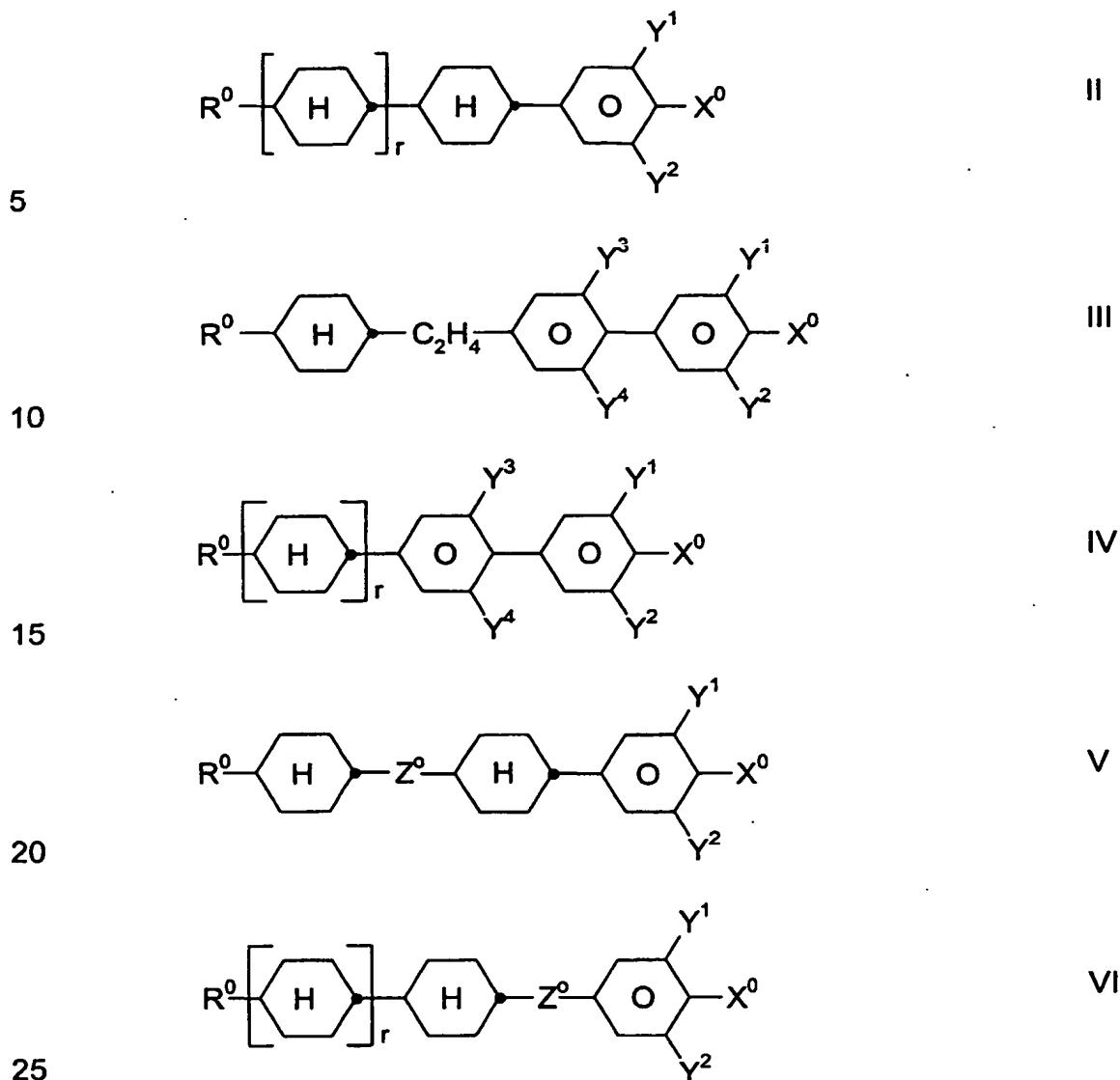


K-20

35



- Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II bis VI:



worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

30 R^0 n-Alkyl, Oxaalkyl, Alkoxy, Fluoralkyl, Alkenyloxy oder Alkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen,

X^0 F, Cl, halogeniertes Alkyl, halogeniertes Alkenyl, halogeniertes Alkenyloxy oder halogeniertes Alkoxy mit bis zu 6 C-Atomen;

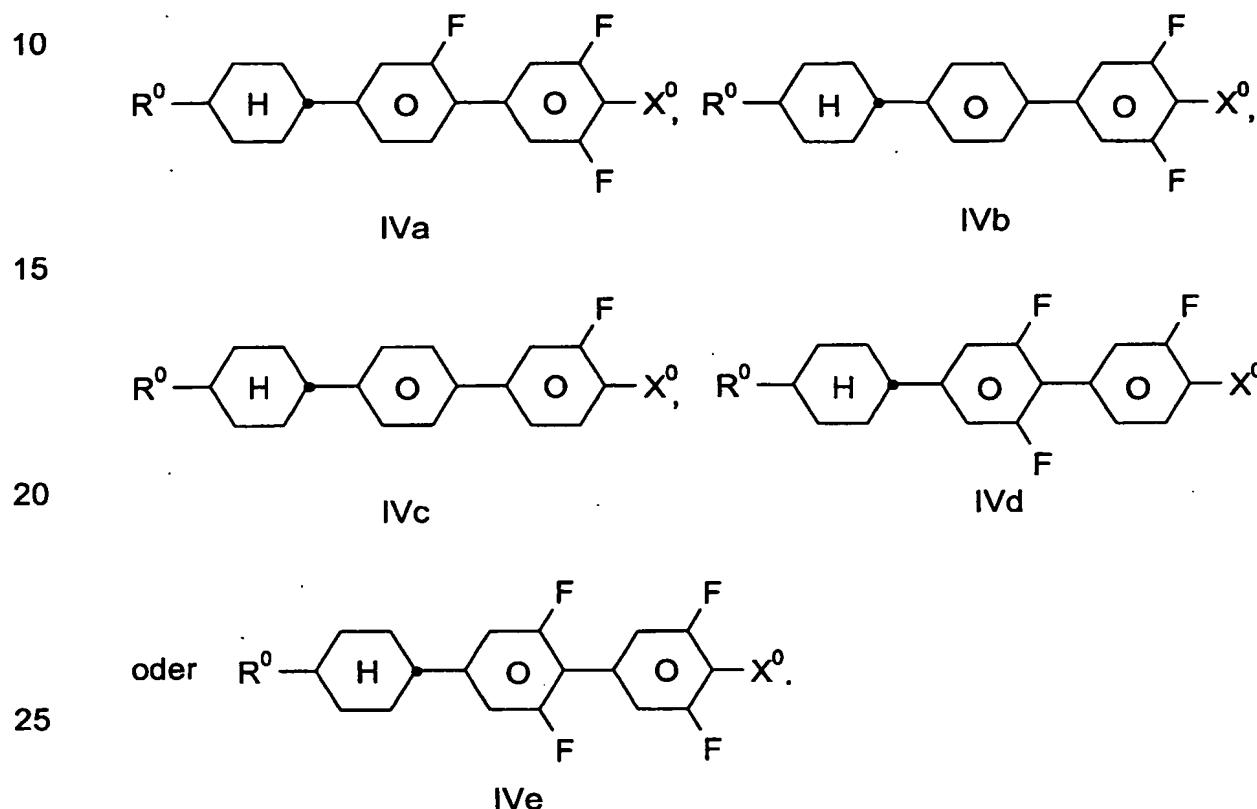
- 21 -

Z^0 -C₂F₄-, -CF=CF-, -C₂H₄-, -(CH₂)₄-, -OCH₂-, -CH₂O-,
-CF₂O- oder -OCF₂-,

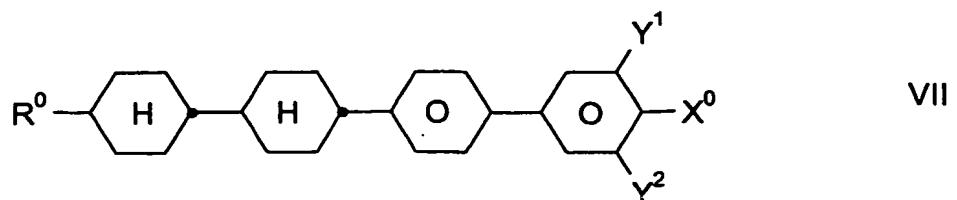
Y^1 bis Y^4 jeweils unabhängig voneinander H oder F,

5 r 0 oder 1.

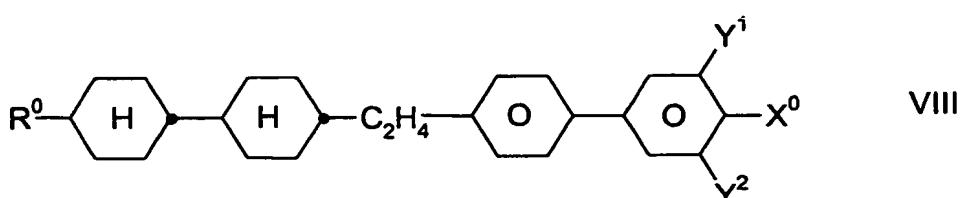
Die Verbindung der Formel IV ist vorzugsweise



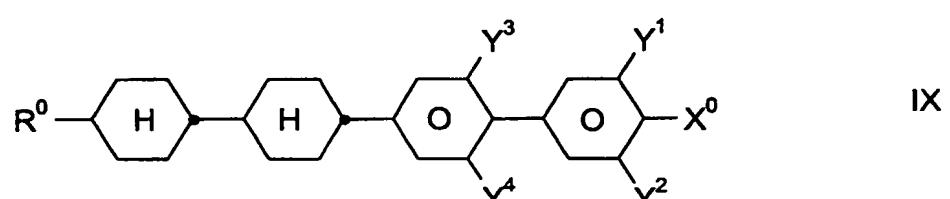
30 Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln VII bis XIII:



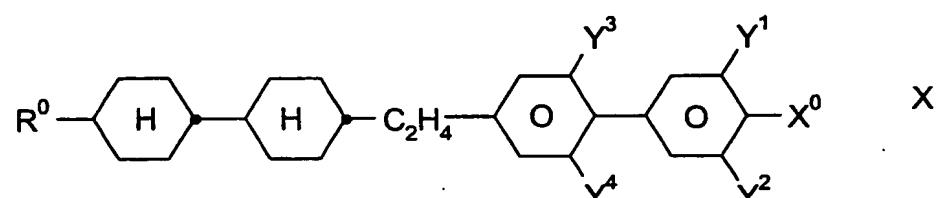
5



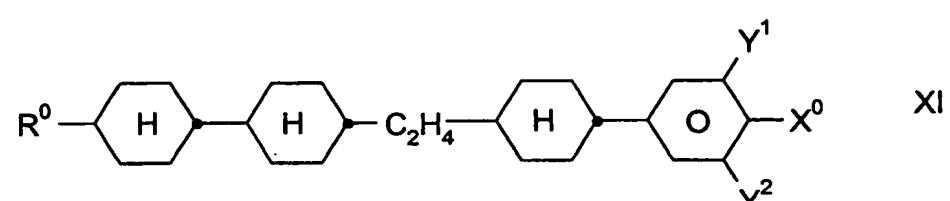
10



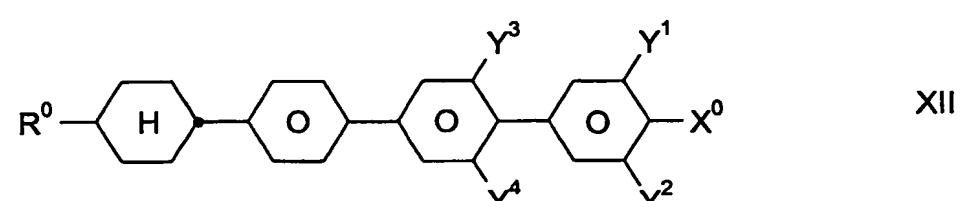
15



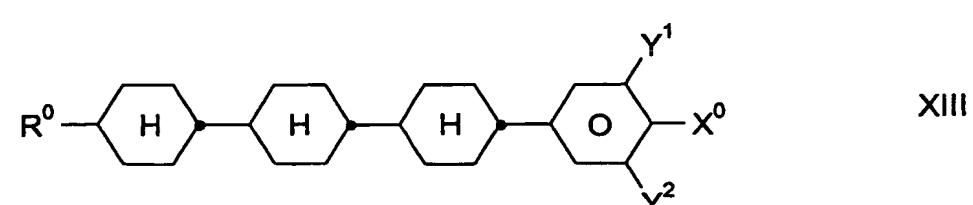
20



25



30

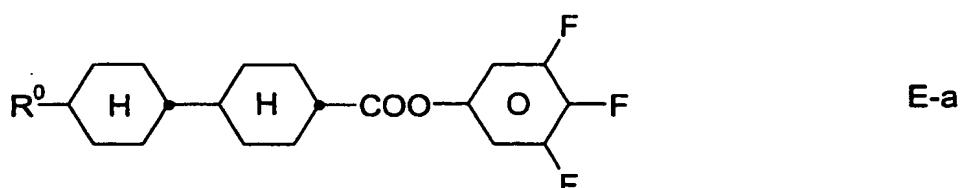


35

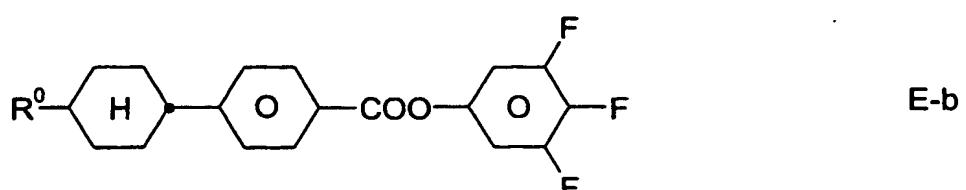
5 worin R^0 , X^0 und Y^{14} jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 3 angegebenen Bedeutungen haben. X^0 ist vorzugsweise F, Cl, CF_3 , OCF_3 oder $OCHF_2$. R^0 bedeutet vorzugsweise Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 6 C-Atomen.

Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formeln E-a bis E-d,

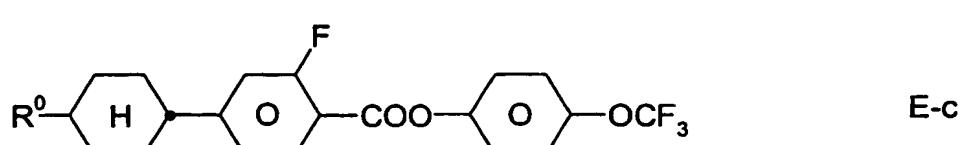
10



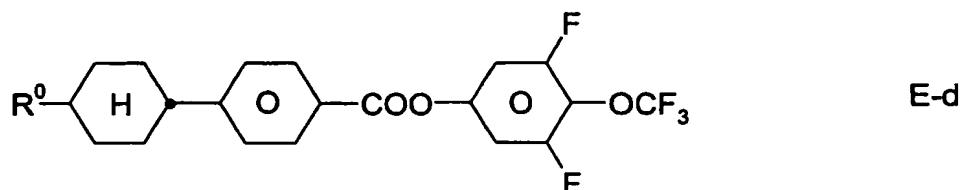
15



20



25

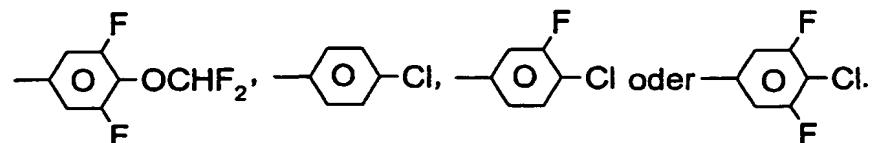
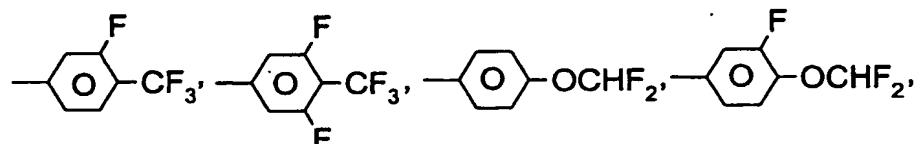
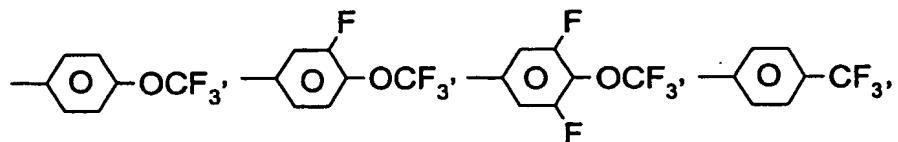


30

worin R^0 die in Anspruch 3 angegebenen Bedeutungen hat;

35

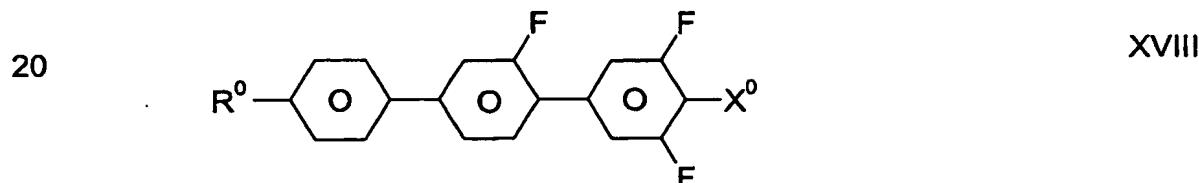
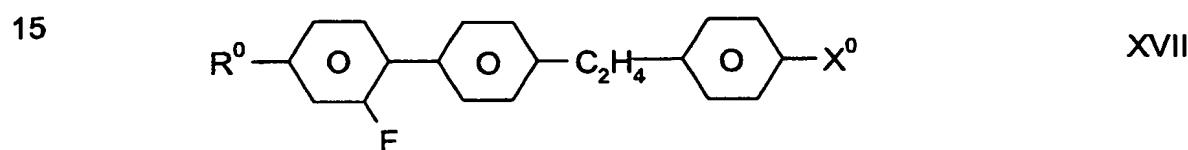
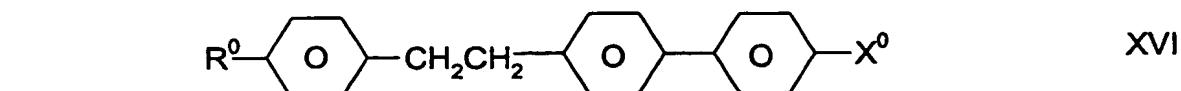
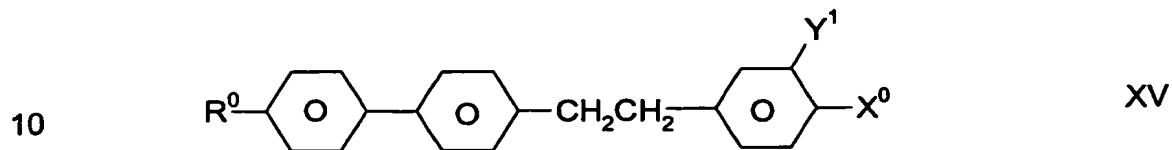
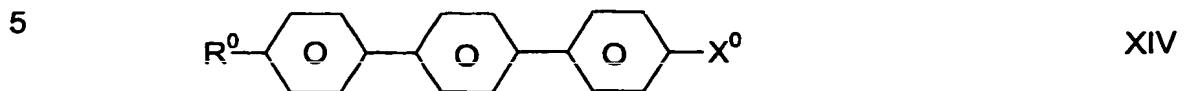
- Der Anteil der Verbindungen der Formeln E-a bis E-d ist vorzugsweise 10-30 Gew.%, insbesondere 15-25 Gew.%;
- Der Anteil an Verbindungen der Formeln I bis VI zusammen beträgt im Gesamtgemisch mindestens 50 Gew.%;
- Der Anteil an Verbindungen der Formel I beträgt im Gesamtgemisch 0,5 bis 40, besonders bevorzugt 1 bis 30 Gew.%;
- 10 - Der Anteil an Verbindungen der Formeln II bis VI im Gesamtgemisch beträgt 30 bis 80 Gew.%;



35

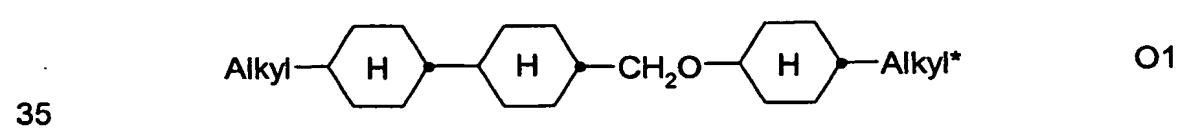
- Das Medium enthält Verbindungen der Formeln II, III, IV, V und/oder VI;
- R⁰ ist geradkettiges Alkyl oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen;
- Das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen der Formeln I bis VI und XIII;

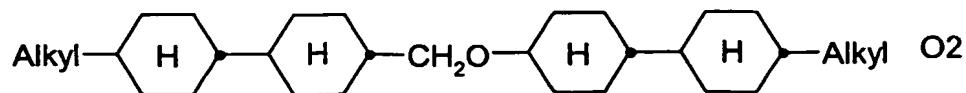
- Das Medium enthält weitere Verbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln XIV bis XVIII:



25 worin R^0 und X^0 die oben angegebenen Bedeutungen haben. Die 1,4-Phenylenringe können zusätzlich durch CN, Chlor oder Fluor substituiert sein. Vorzugsweise sind die 1,4-Phenylenringe ein- oder mehrfach durch Fluoratome substituiert.

30 - Das Medium enthält zusätzlich ein, zwei, drei oder mehr, vorzugsweise zwei oder drei Verbindungen der Formeln



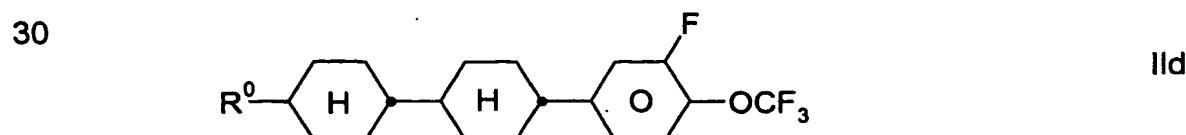
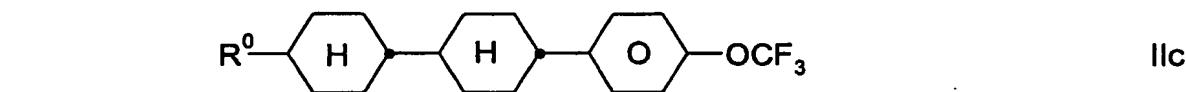
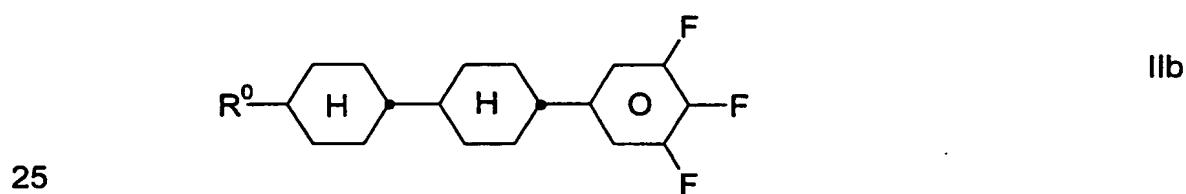
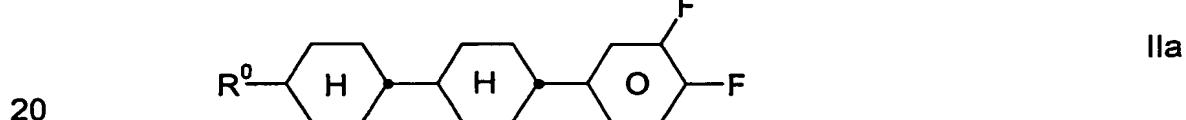


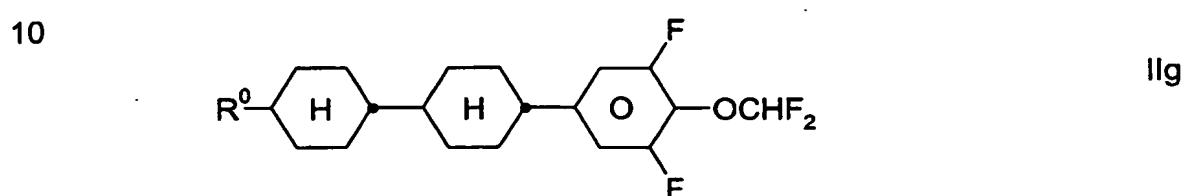
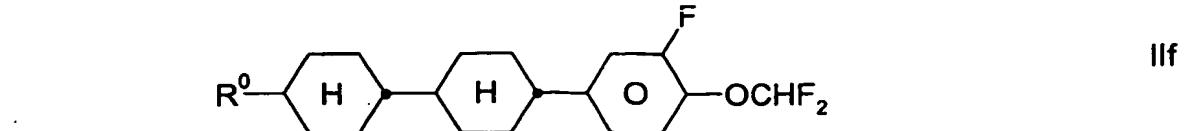
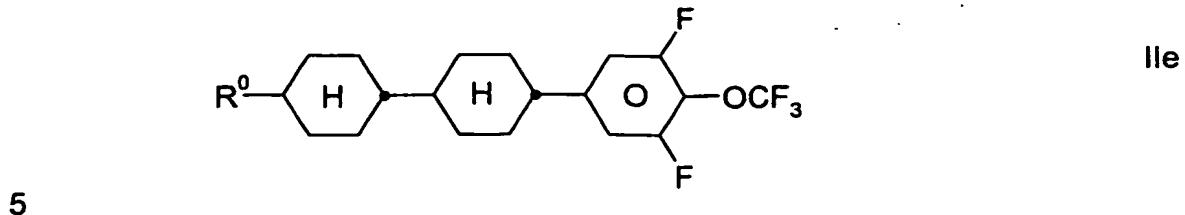
5 worin "Alkyl" und "Alkyl*" die nachfolgend angegebene Bedeutung haben. Der Anteil der Verbindungen der Formeln O1 und/oder O2 in den erfindungsgemäßen Mischungen beträgt vorzugsweise 5-10 Gew.%.

10 - Das Medium enthält vorzugsweise 5-35 Gew.% der Verbindung IVa.

 - Das Medium enthält vorzugsweise ein, zwei oder drei Verbindungen der Formel IVa, worin X^0 F oder OCF_3 bedeutet.

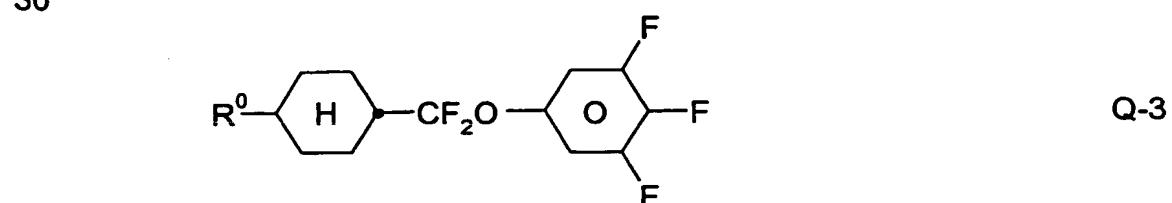
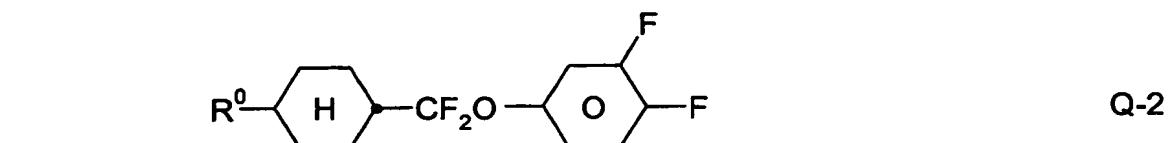
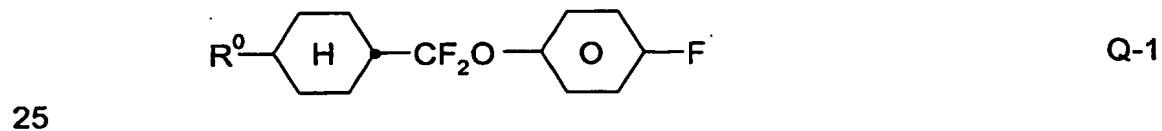
15 - Das Medium enthält vorzugsweise ein oder mehrere Verbindungen der Formeln IIa bis IIg,

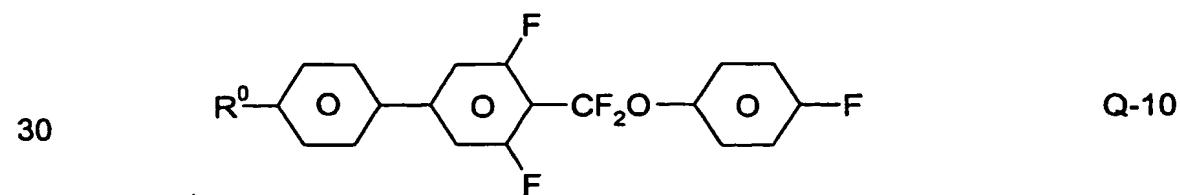
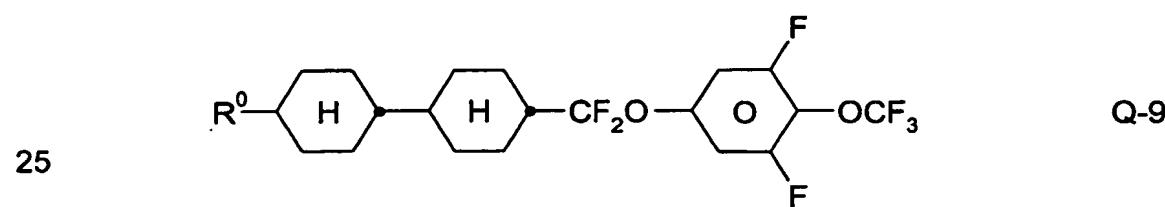
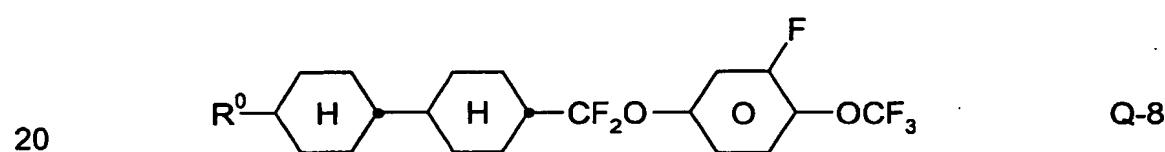
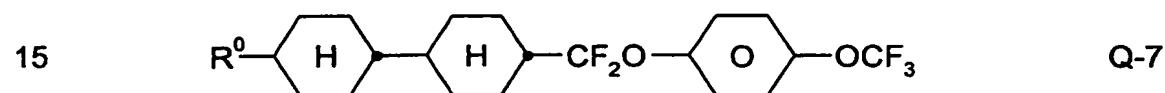
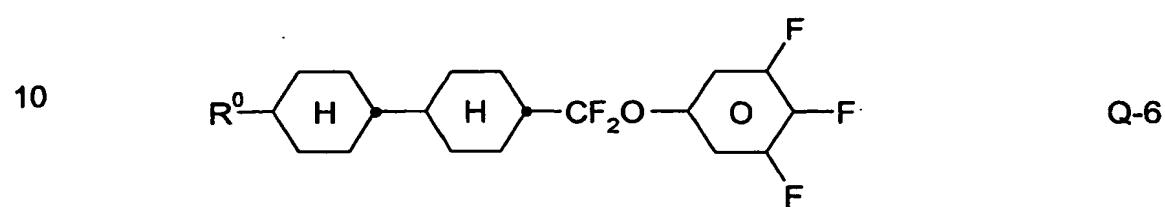
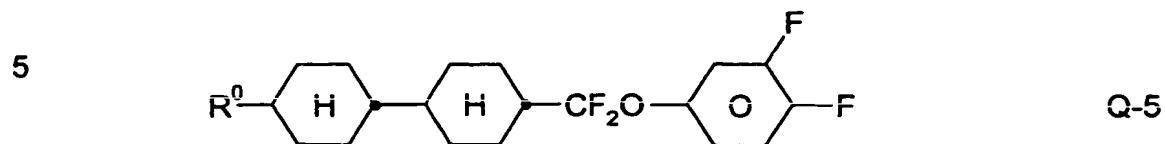
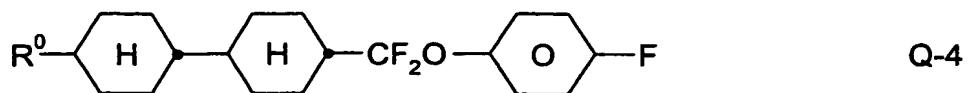




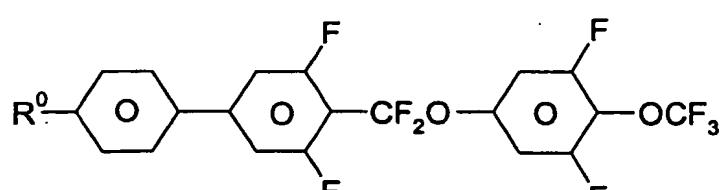
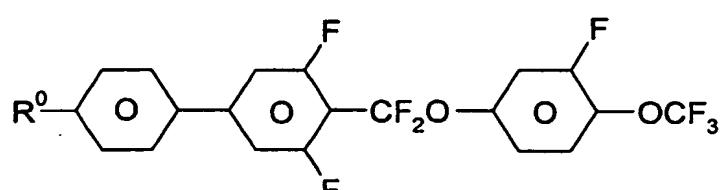
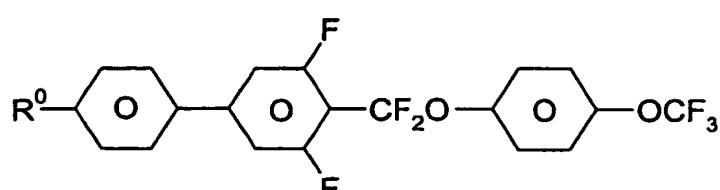
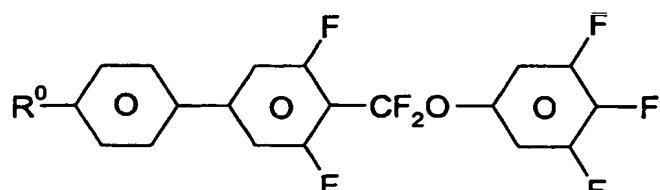
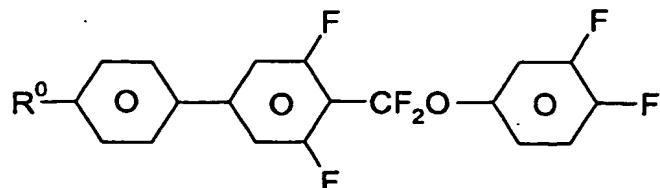
15 worin R^0 die oben angegebenen Bedeutungen hat. In den Verbindungen der Formeln IIa-IIg bedeutet R^0 vorzugsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl und n-Pentyl.

20 Das Medium enthält vorzugsweise ein oder mehrere Zwei- und/oder Dreikern-Verbindungen mit einer CF_2O -Brücke der Formeln Q-1 bis Q-15:





- 29 -



worin R^0 die oben angegebenen Verbindungen hat.

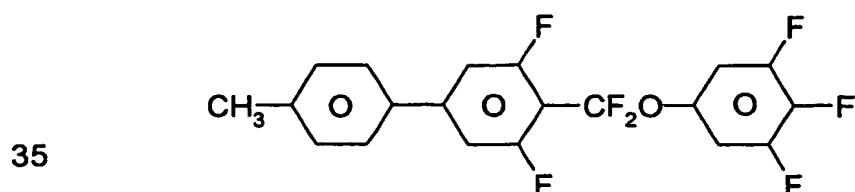
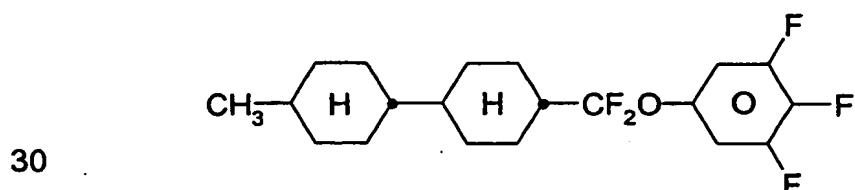
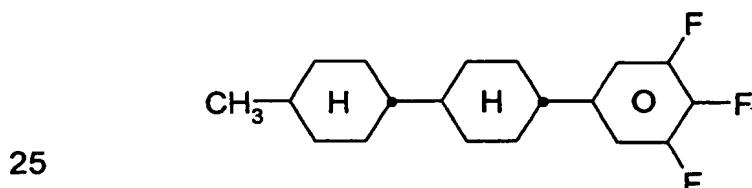
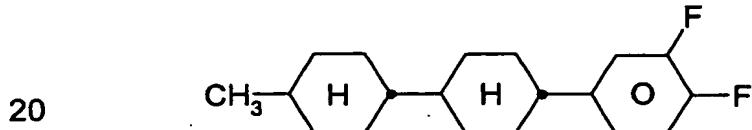
30 Insbesondere bevorzugt ist die Verbindung Q-12, ferner Q-6.

Die erfindungsgemäße Mischung enthält vorzugsweise 3-20 %, insbesondere 3-15 %, der Verbindungen der Formeln Q-1 bis Q-15.

35

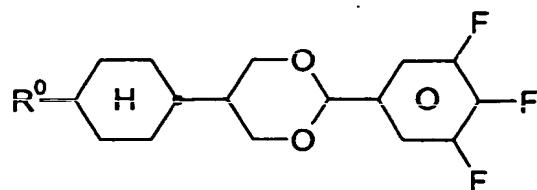
- Das Gewichtsverhältnis (I) : (II + III + IV + V + VI) ist vorzugsweise 1 : 10 bis 10 : 1.
- Das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln I bis XIII.
- Der Anteil der Verbindungen der Formel IVb und/oder IVc, worin X^0 Fluor und R^0 CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$ oder $n-C_5H_{11}$ bedeutet, beträgt im Gesamtgemisch 2 bis 20 Gew.%, insbesondere 2 bis 15 Gew.%;
- Das Medium enthält vorzugsweise Verbindungen der Formeln II bis VI, worin R^0 Methyl bedeutet.

15 Insbesondere bevorzugt enthält das Medium Verbindungen der Formeln



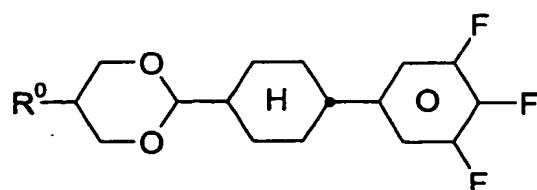
- Das Medium enthält vorzugsweise ein, zwei oder mehr, vorzugsweise ein oder zwei, Dioxon-Verbindungen der Formeln

5



D1

10

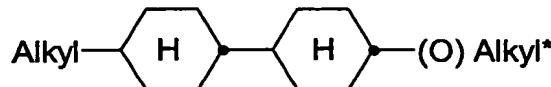


D2

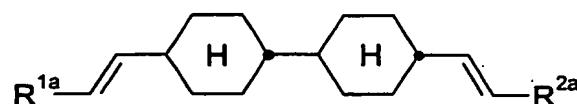
15

- Das Medium enthält zusätzlich ein, zwei oder mehr Zweikern-Verbindungen der Formeln Z-1 bis Z-8

20

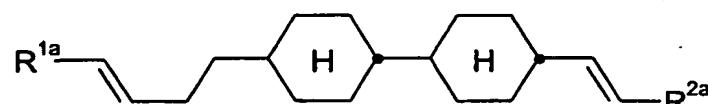


Z-1



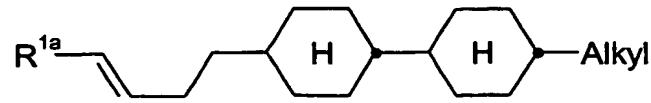
Z-2

25

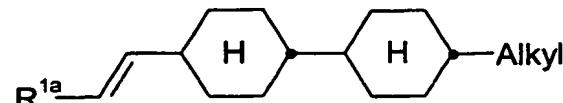


Z-3

30

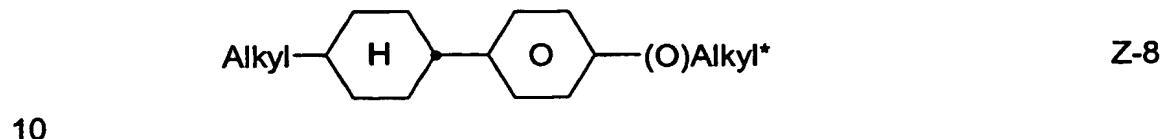
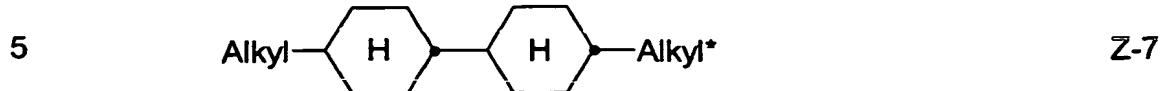
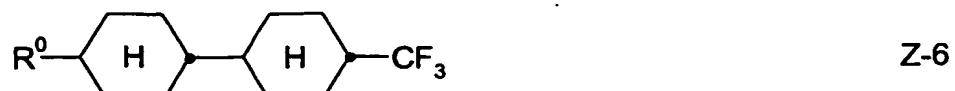


Z-4



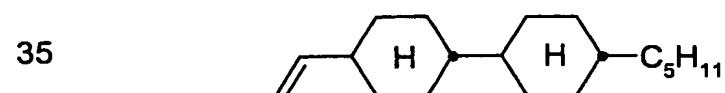
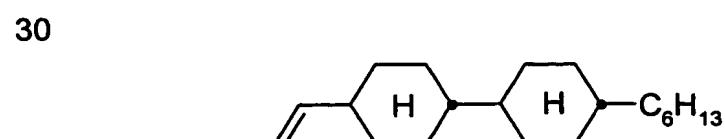
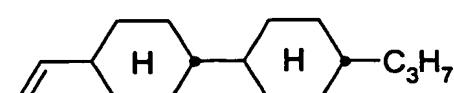
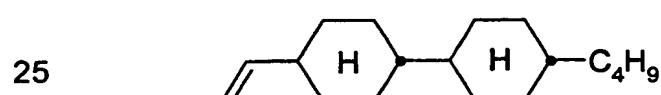
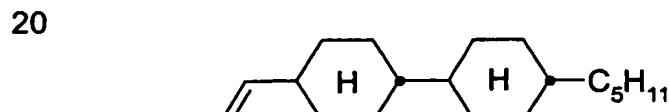
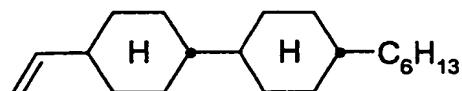
Z-5

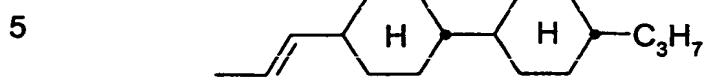
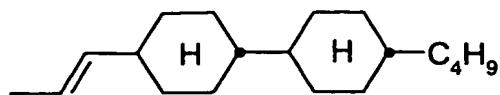
35



worin R^{1a} und R^{2a} jeweils unabhängig voneinander H, CH_3 , C_2H_5 oder $n-C_3H_7$ bedeuten. R^0 , Alkyl und Alkyl* besitzen die in Anspruch 3 bzw. nachfolgend angegebenen Bedeutungen.

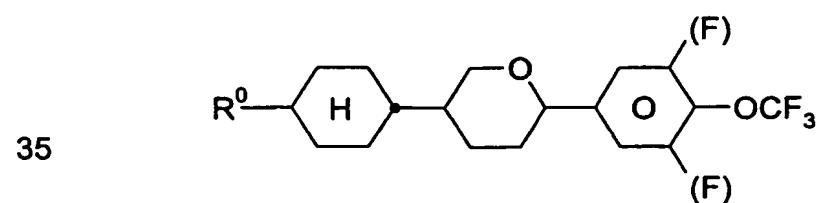
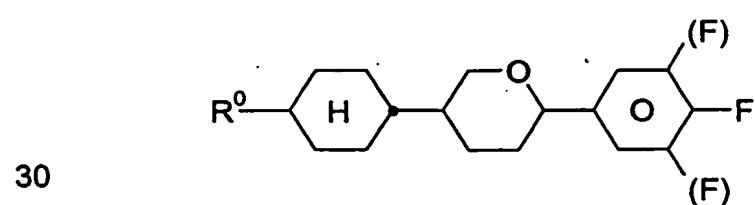
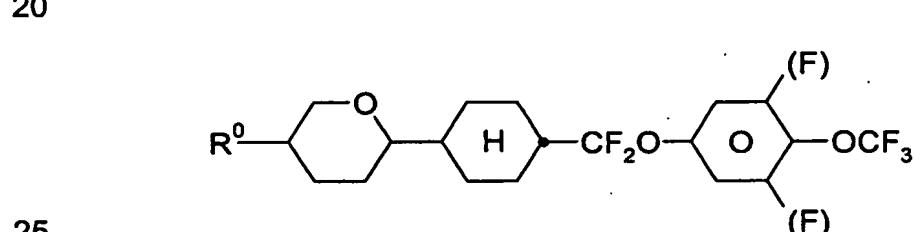
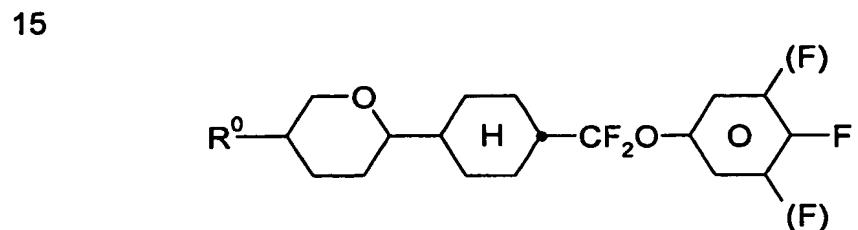
15 Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel Z-5 sind

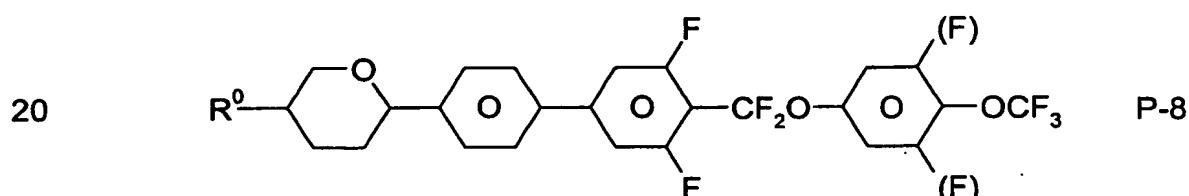
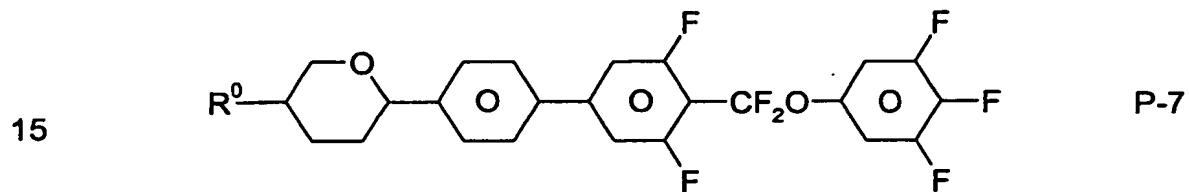
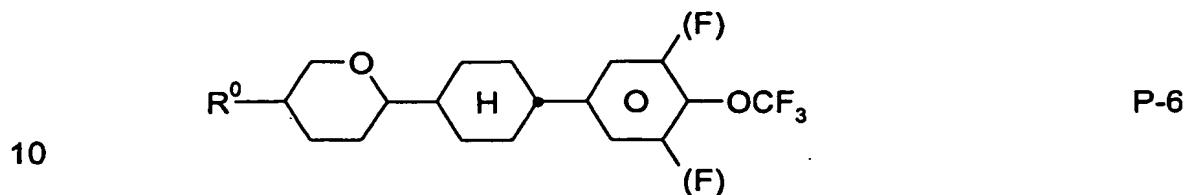
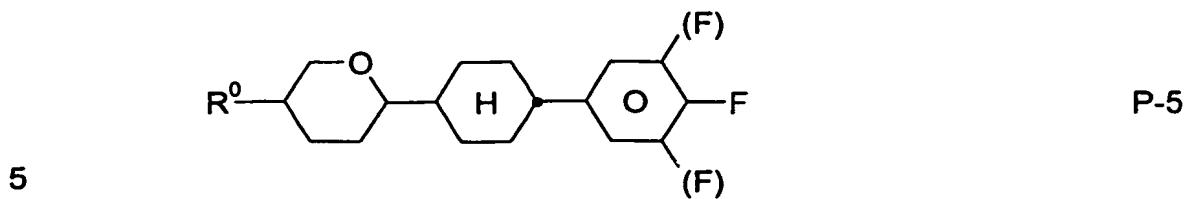




10 Von den genannten Zweikern-Verbindungen sind besonders bevorzugt die Verbindungen Z-1, Z-2, Z-5, Z-6, Z-7 und Z-8. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen 5-40 %, insbesondere 5-30 %, an Verbindungen der Formeln Z-1 bis Z-8.

15 - Das Medium enthält zusätzlich noch ein oder mehrere Verbindungen der Formeln P-1 bis P-8

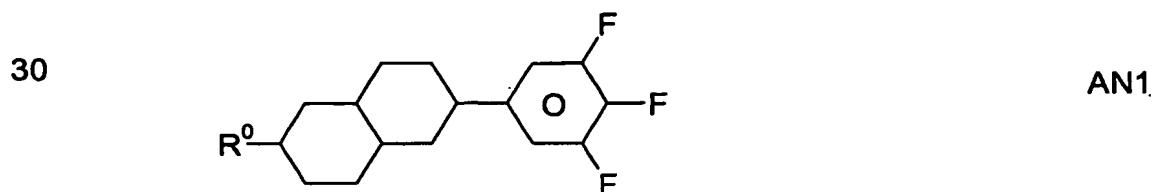




worin R^0 die oben angegebenen Bedeutungen hat.

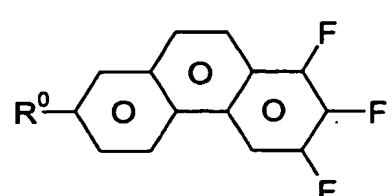
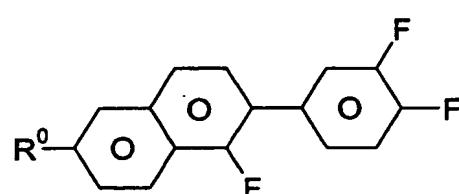
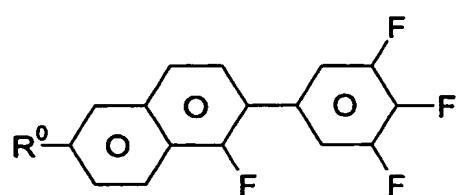
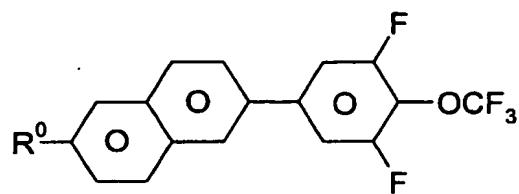
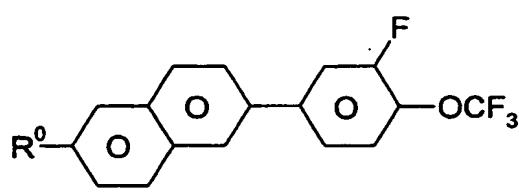
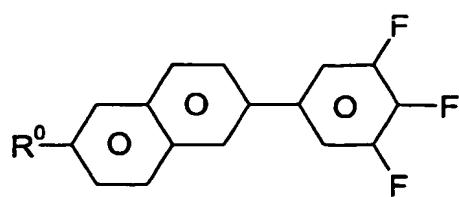
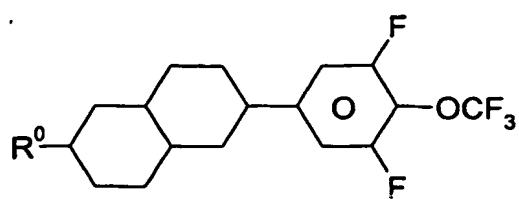
25

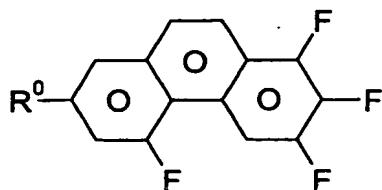
- Das Medium enthält zusätzlich ein, zwei oder mehr Verbindungen mit annellierte Ringen der Formeln AN1 bis AN11:



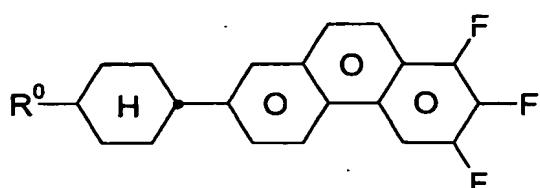
35

- 35 -

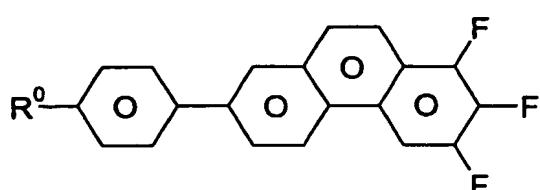




AN9



AN10



AN11

worin R^0 die oben angegebenen Bedeutungen hat.

Es wurde gefunden, dass bereits ein relativ geringer Anteil an Verbindungen der Formeln I im Gemisch mit üblichen Flüssigkristallmaterialien, insbesondere jedoch mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln II, III, IV, V und/oder VI zu einer beträchtlichen Erniedrigung der Schwellenspannung und zu niedrigen Werten für die Doppelbrechung führt, wobei gleichzeitig breite nematische Phasen mit tiefen Übergangstemperaturen smektisch-nematisch beobachtet werden, wodurch die Lagerstabilität verbessert wird. Bevorzugt sind insbesondere Mischungen, die neben ein oder mehreren Verbindungen der Formeln I ein oder mehrere Verbindungen der Formel IV enthalten, insbesondere Verbindungen der Formel IVa, worin X^0 F oder OCF₃ bedeutet. Die Verbindungen der Formeln I bis VI sind farblos, stabil und untereinander und mit anderen Flüssigkristallmaterialien gut mischbar.

Der Ausdruck "Alkyl" bzw. "Alkyl*" umfasst geradkettige und verzweigte Alkylgruppen mit 1-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und Heptyl. Gruppen mit 1-5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

Der Ausdruck "Alkenyl" umfasst geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Bevorzugte Alkenylgruppen sind C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl, C₅-C₇-4-Alkenyl, C₆-C₇-5-Alkenyl und C₇-6-Alkenyl, insbesondere 5 C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl und C₅-C₇-4-Alkenyl. Beispiele besonders bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

Der Ausdruck "Fluoralkyl" umfasst vorzugsweise geradkettige Gruppen mit endständigem Fluor, d.h. Fluormethyl, 2-Fluorethyl, 3-Fluorpropyl, 4-Fluorbutyl, 5-Fluorpentyl, 6-Fluorhexyl und 7-Fluorheptyl. Andere Positionen des Fluors sind jedoch nicht ausgeschlossen.

Der Ausdruck "Oxaalkyl" umfasst vorzugsweise geradkettige Reste der Formel C_nH_{2n+1}-O-(CH₂)_m, worin n und m jeweils unabhängig voneinander 1 bis 6 bedeuten. Vorzugsweise ist n = 1 und m 1 bis 6.

Durch geeignete Wahl der Bedeutungen von R⁰ und X⁰ können die Ansprechzeiten, die Schwellenspannung, die Steilheit der Transmissionskennlinien etc. in gewünschter Weise modifiziert werden. Beispielsweise führen 1E-Alkenylreste, 3E-Alkenylreste, 2E-Alkenyloxyreste und dergleichen in der Regel zu kürzeren Ansprechzeiten, verbesserten nematischen Tendenzen und einem höheren Verhältnis der elastischen Konstanten k₃₃ (bend) und k₁₁ (splay) im Vergleich zu Alkyl- bzw. Alkoxyresten. 4-Alkenylreste, 3-Alkenylreste und dergleichen ergeben im allgemeinen tiefere Schwellenspannungen und kleinere Werte von k₃₃/k₁₁ im Vergleich zu Alkyl- und Alkoxyresten.

Eine -CH₂CH₂-Gruppe führt im allgemeinen zu höheren Werten von k₃₃/k₁₁ im Vergleich zu einer einfachen Kovalenzbindung. Höhere Werte von k₃₃/k₁₁ ermöglichen z.B. flachere Transmissionskennlinien in TN-Zellen mit

90° Verdrillung (zur Erzielung von Grautönen) und steilere Transmissionskennlinien in STN-, SBE- und OMI-Zellen (höhere Multiplexierbarkeit) und umgekehrt.

- 5 Das optimale Mengenverhältnis der Verbindungen der Formeln I und II + III + IV + V + VI hängt weitgehend von den gewünschten Eigenschaften, von der Wahl der Komponenten der Formeln I, II, III, IV, V und/oder VI und der Wahl weiterer gegebenenfalls vorhandener Komponenten ab.
- 10 Geeignete Mengenverhältnisse innerhalb des oben angegebenen Bereichs können von Fall zu Fall leicht ermittelt werden.

Die Gesamtmenge an Verbindungen der Formeln I bis XIII in den erfindungsgemäßen Gemischen ist nicht kritisch. Die Gemische können daher eine oder mehrere weitere Komponenten enthalten zwecks Optimierung verschiedener Eigenschaften. Der beobachtete Effekt auf die Ansprechzeiten und die Schwellenspannung ist jedoch in der Regel umso größer je höher die Gesamtkonzentration an Verbindungen der Formeln I bis XIII sind.

- 15
- 20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Medien Verbindungen der Formel II bis VI (vorzugsweise II, III und/oder IV, insbesondere IVa), worin X^0 F, OCF₃, OCHF₂, OCH=CF₂, OCF=CF₂ oder OCF₂-CF₂H bedeutet. Eine günstige synergistische Wirkung mit den Verbindungen der Formeln I führt zu besonders vorteilhaften Eigenschaften. Insbesondere Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel I und der Formel IVa zeichnen sich durch ihre niedrige Schwellenspannung aus.
- 25
- 30 Die einzelnen Verbindungen der Formeln I bis XVIII und deren Unterformeln, die in den erfindungsgemäßen Medien verwendet werden können, sind entweder bekannt, oder sie können analog zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden.
- 35 Der Aufbau der erfindungsgemäßen MFK-Anzeige aus Polarisatoren, Elektrodengrundplatten und Elektroden mit Oberflächenbehandlung ent-

spricht der für derartige Anzeigen üblichen Bauweise. Dabei ist der Begriff der üblichen Bauweise hier weit gefasst und umfasst auch alle Abwandlungen und Modifikationen der MFK-Anzeige, insbesondere auch Matrix-Anzeigeelemente auf Basis poly-Si TFT oder MIM.

5

Ein wesentlicher Unterschied der erfindungsgemäßen Anzeigen zu den bisher üblichen auf der Basis der verdrillten nematischen Zelle besteht jedoch in der Wahl der Flüssigkristallparameter der Flüssigkristallschicht.

10

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z.B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation.

15

Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze enthalten. Beispielsweise können 0-15 % pleochroitische Farbstoffe, UV-Stabilisatoren, Antioxidantien oder chirale Dotierstoffe zugesetzt werden. Geeignete Dotierstoffe und Stabilisatoren sind in den Tabellen C und D aufgelistet.

20

C bedeutet eine kristalline, S eine smektische, S_c eine smektisch C, N eine nematische und I die isotrope Phase.

25

V₁₀ bezeichnet die Spannung für 10 % Transmission (Blickrichtung senkrecht zur Plattenoberfläche). t_{on} bezeichnet die Einschaltzeit und t_{off} die Ausschaltzeit bei einer Betriebsspannung entsprechend dem 2,0fachen Wert von V₁₀. Δn bezeichnet die optische Anisotropie. Δε bezeichnet die dielektrische Anisotropie ($\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$, wobei $\epsilon_{||}$ die Dielektrizitätskonstante parallel zu den Moleküllängsachsen und ϵ_{\perp} die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeutet). Die elektro-optischen Daten werden in einer TN-Zelle im 1. Minimum (d.h. bei einem $d \cdot \Delta n$ -Wert von 0,5 µm) bei 20 °C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. Die

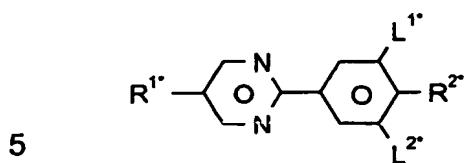
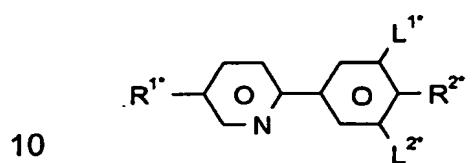
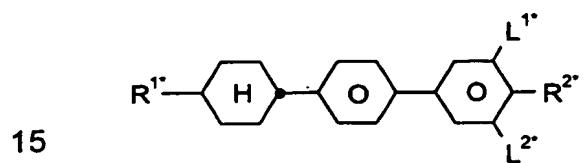
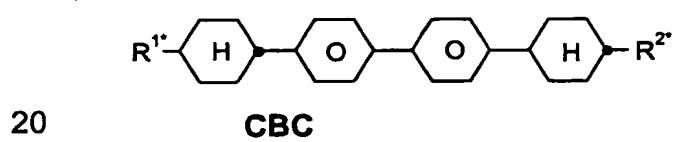
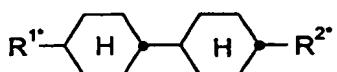
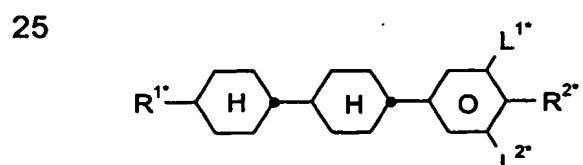
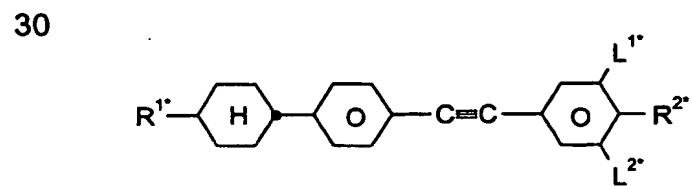
optischen Daten werden bei 20 °C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die

5 Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen; n und m sind ganze Zahlen und bedeuten vorzugsweise 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12. Die 10 Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt von Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R^{1*} , R^{2*} , L^{1*} und L^{2*} :

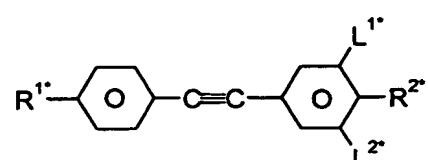
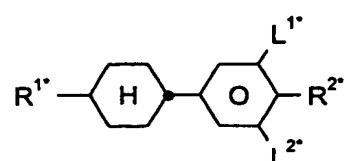
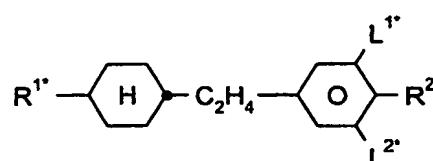
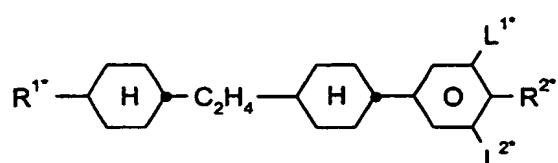
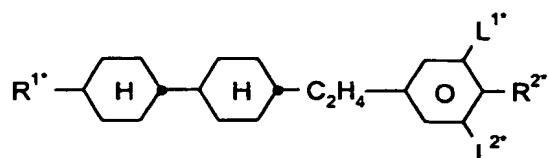
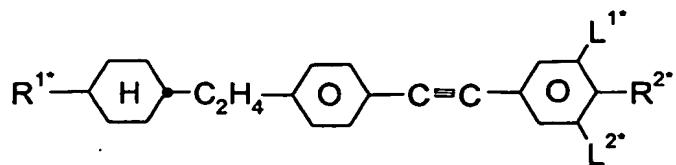
	Code für R^{1*} , R^{2*} , L^{1*} , L^{2*} , L^{3*}	R^{1*}	R^{2*}	L^{1*}	L^{2*}
	nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
	nOm	OC_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
20	nO.m	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H
	n	C_nH_{2n+1}	CN	H	H
	nN.F	C_nH_{2n+1}	CN	F	H
	nN.F.F	C_nH_{2n+1}	CN	F	F
	nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H
25	nCl	C_nH_{2n+1}	Cl	H	H
	nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H
	nF.F	C_nH_{2n+1}	F	F	H
	nF.F.F	C_nH_{2n+1}	F	F	F
30	nmF	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	F	H
	nOCF ₃	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	H	H
	nOCF ₃ .F	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	F	H
	n-Vm	C_nH_{2n+1}	-CH=CH-C _m H _{2m+1}	H	H
35	nV-Vm	C_nH_{2n+1} -CH=CH-	-CH=CH-C _m H _{2m+1}	H	H

Bevorzugte Mischungskomponenten finden sich in den Tabellen A und B.

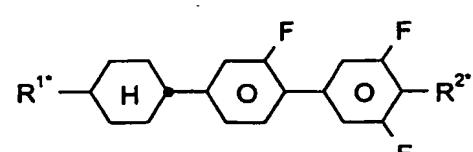
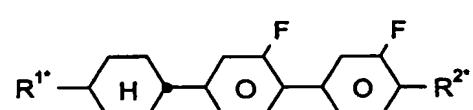
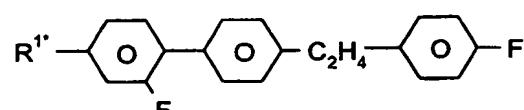
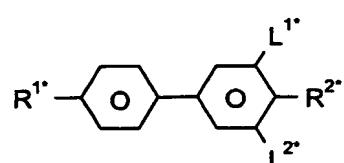
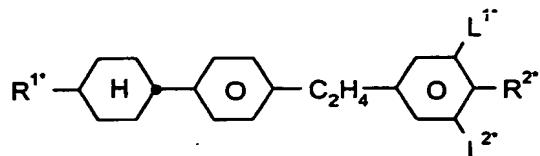
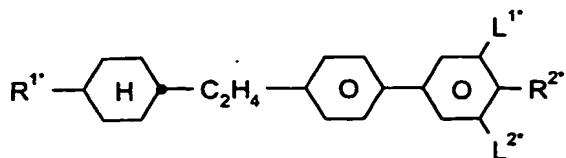
Tabelle A**PYP****PYRP****BCH****CBC****CCH****CCP****CPTP**

35

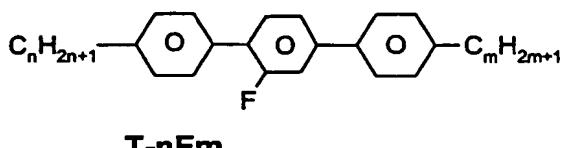
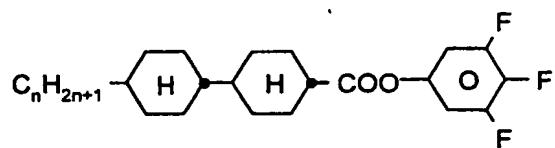
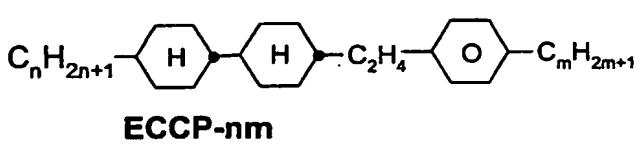
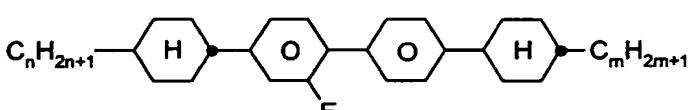
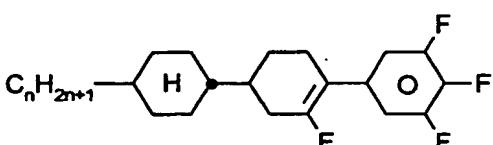
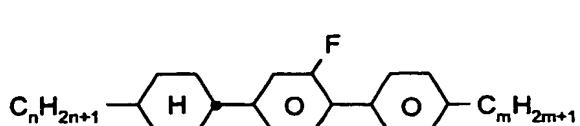
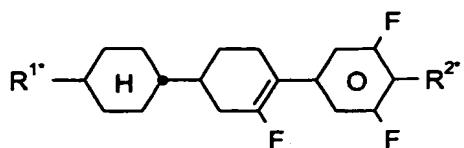
- 42 -



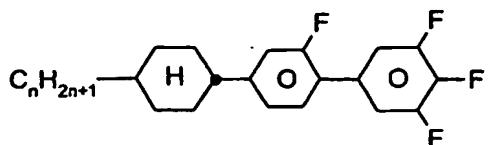
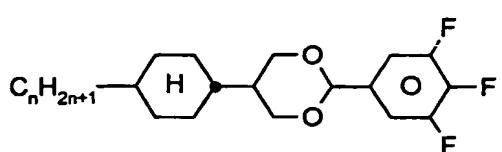
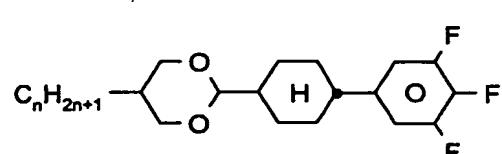
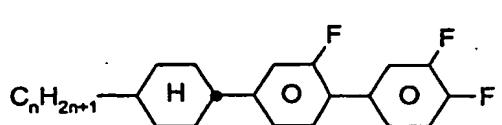
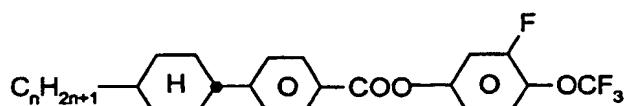
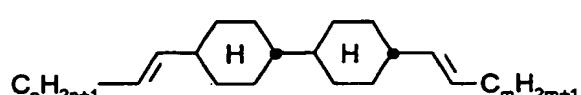
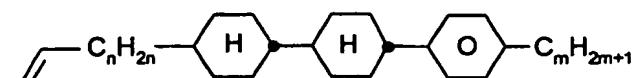
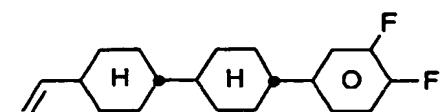
- 43 -

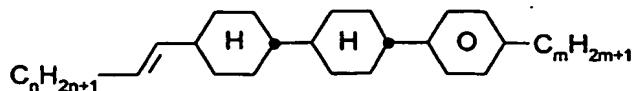
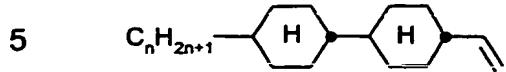
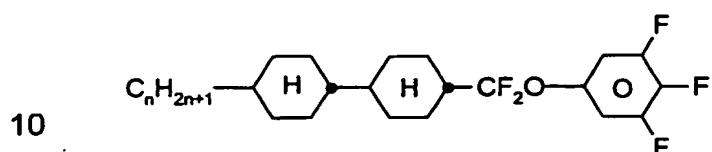
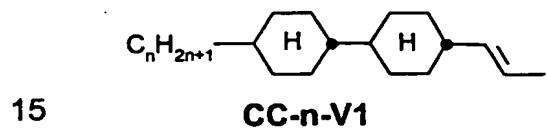
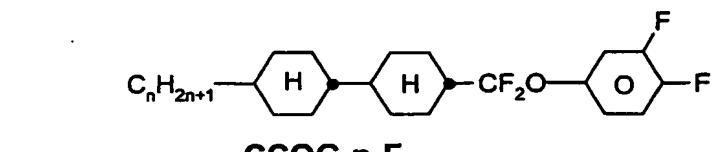
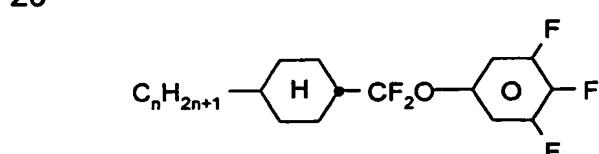
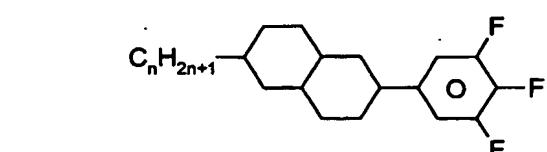
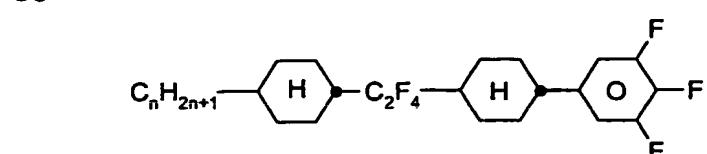


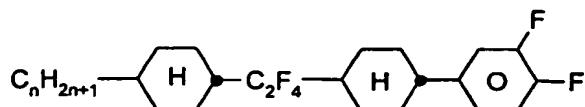
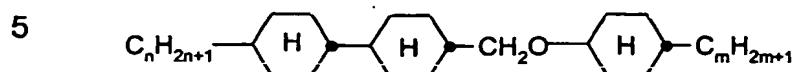
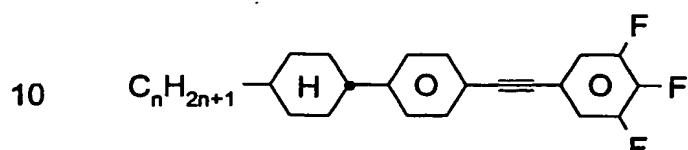
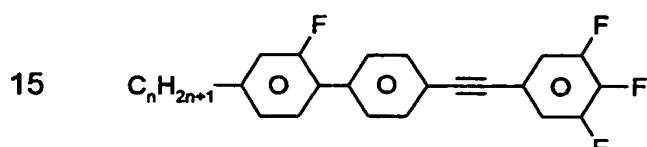
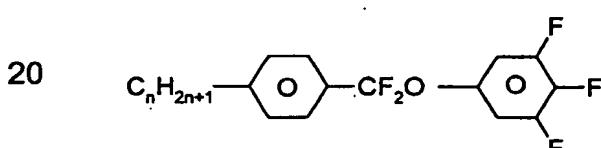
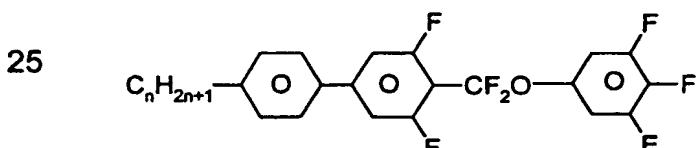
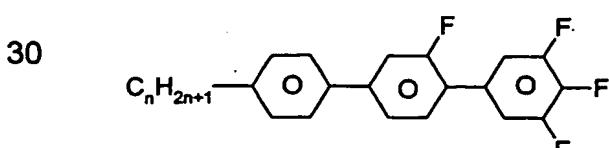
- 44 -

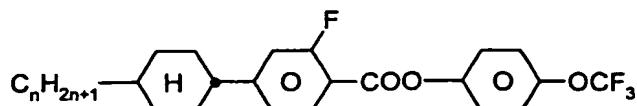
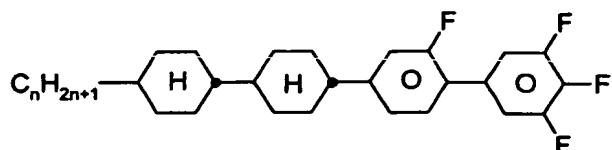
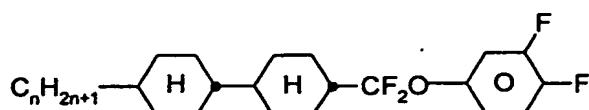
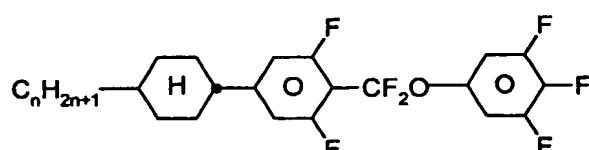
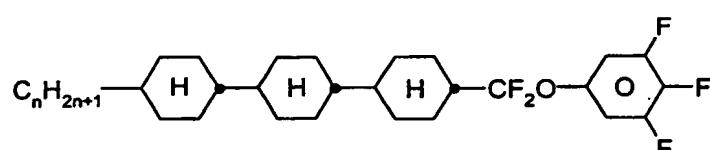
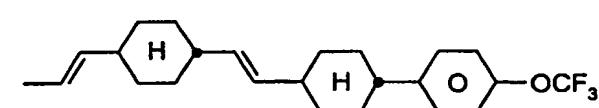


- 45 -

**CGU-n-F****CDU-n-F****DCU-n-F****CGG-n-F****CPZG-n-OT****CC-nV-Vm****CCP-Vn-m****CCG-V-F**

**CCP-nV-m****CC-n-V****CCQU-n-F****CC-n-V1****CCQG-n-F****CQU-n-F****Dec-U-n-F****CWCU-n-F**

**CWCG-n-F****CCOC-n-m****CPTU-n-F****GPTU-n-F****PQU-n-F****PUQU-n-F****PGU-n-F**

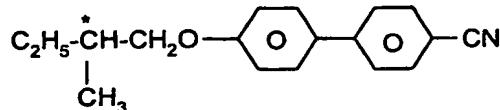
**CGZP-n-OT****CCGU-n-F****CCQG-n-F****CUQU-n-F****CCCQU-n-F****CVCP-1V-OT**

45 Besonders bevorzugt sind flüssigkristalline Mischungen, die neben den Verbindungen der Formeln I mindestens ein, zwei, drei oder vier Verbindungen aus der Tabelle B enthalten.

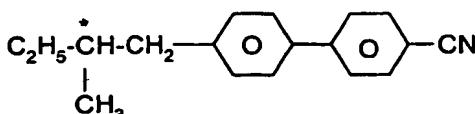
Tabelle C

In der Tabelle C werden mögliche Dotierstoffe angegeben, die in der Regel den erfindungsgemäßen Mischungen in Konzentration von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 6 Gew.-%., zugesetzt werden.

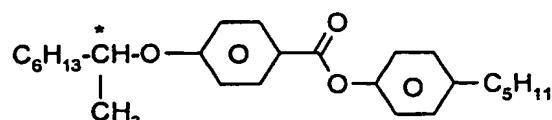
5



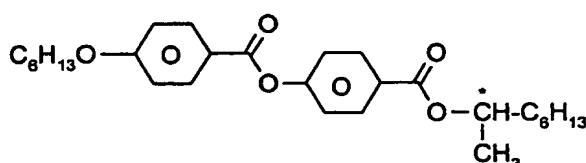
10

C 15

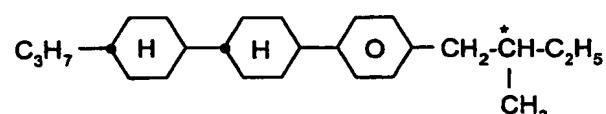
15

CB 15

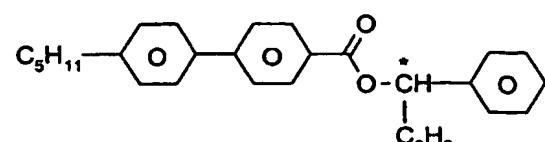
20

CM 21

25

R/S-811

30

CM 44

35

CM 45

- 50 -

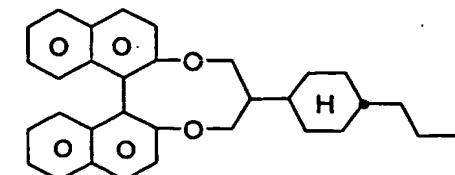
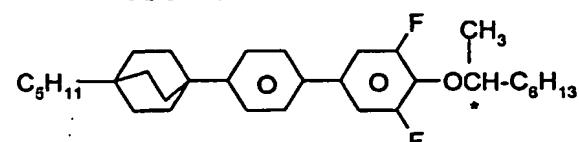
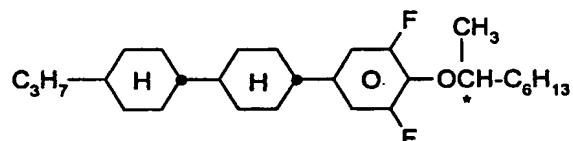
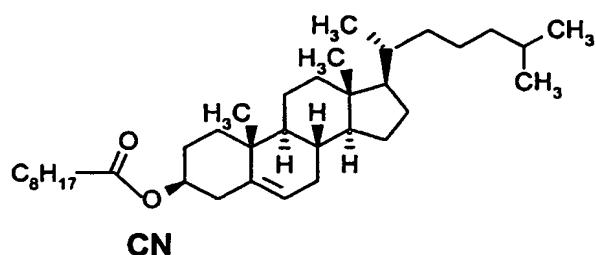
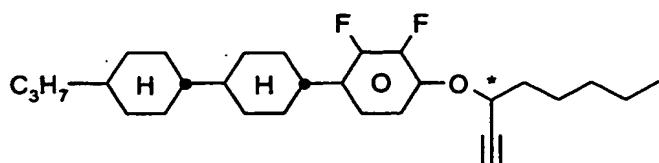
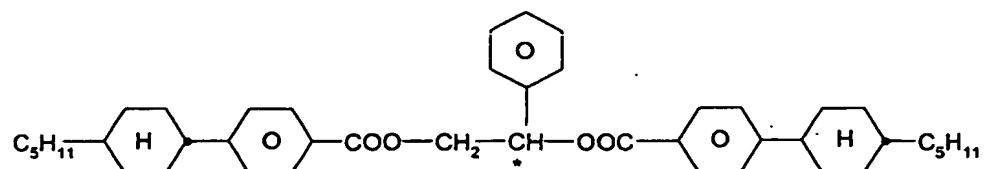
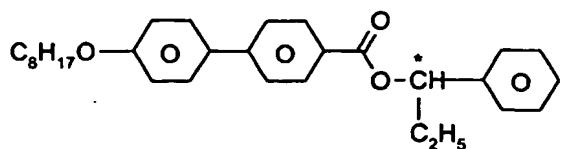
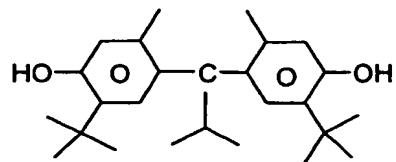
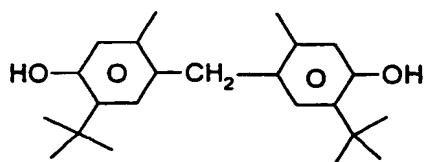


Tabelle D

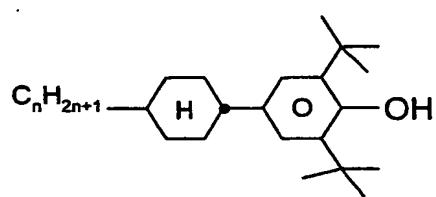
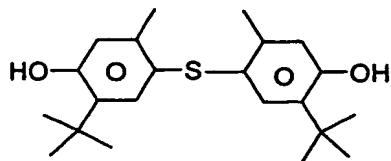
Stabilisatoren, die beispielsweise den erfindungsgemäßen Mischungen bis maximal 10 Gew.%, vorzugsweise 0,001-8 Gew.%, insbesondere

5 0,05-5 Gew.% zugesetzt werden können, werden nachfolgend genannt:

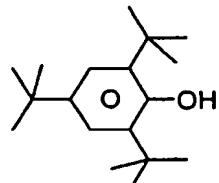
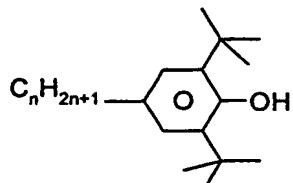
10



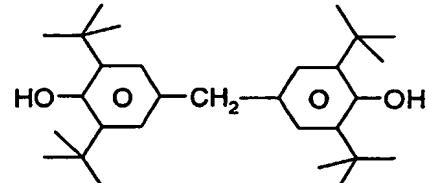
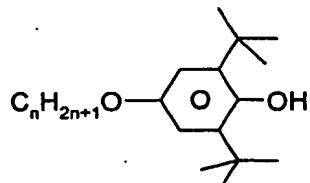
15



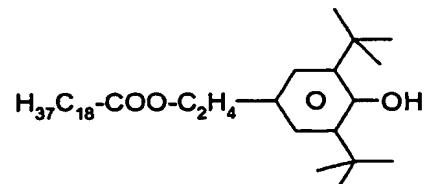
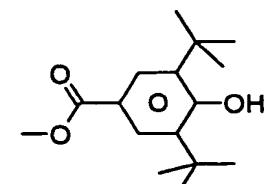
20



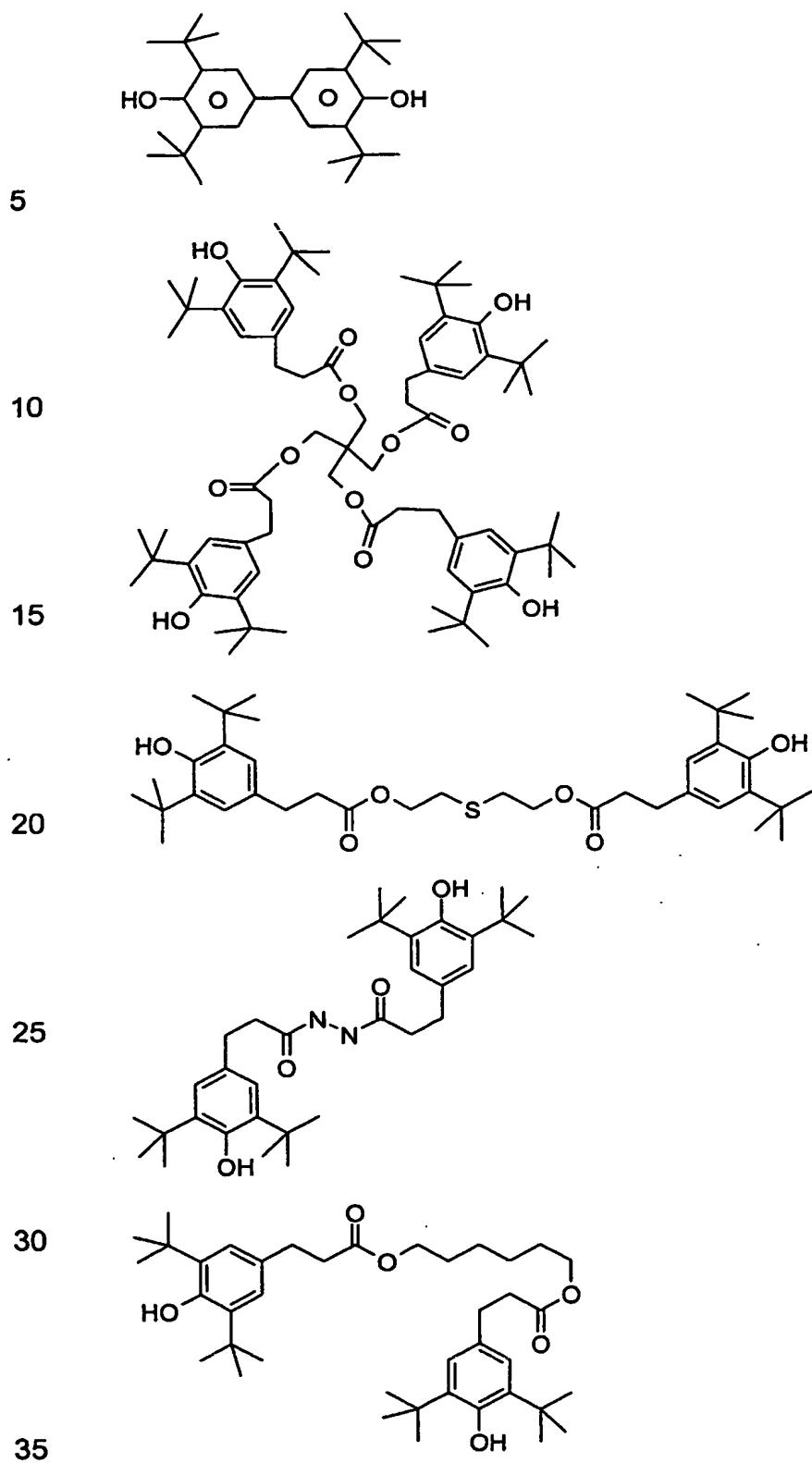
25



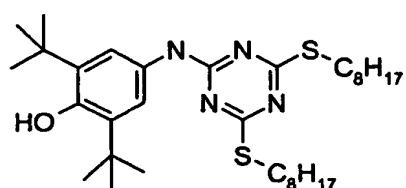
30



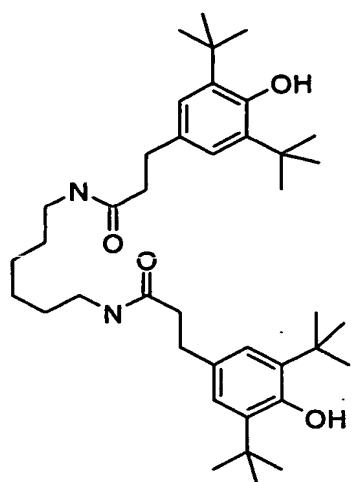
35



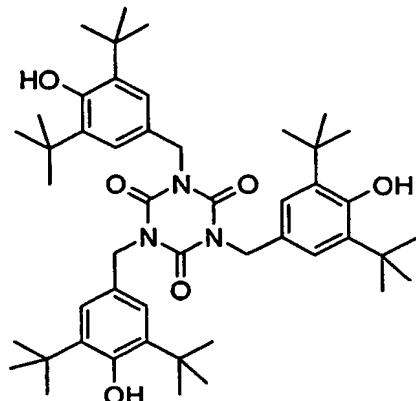
5



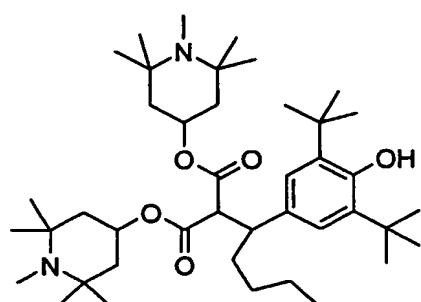
10



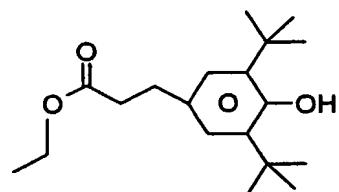
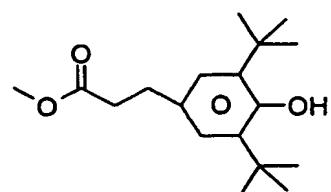
15



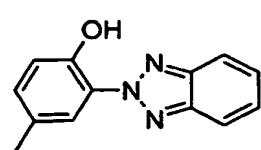
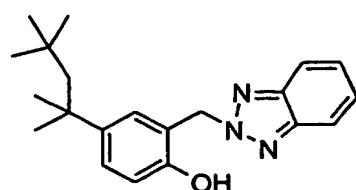
20

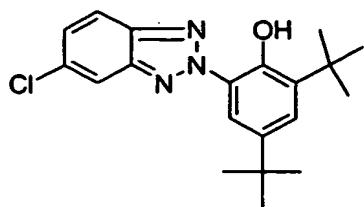


25

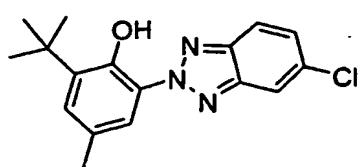


30

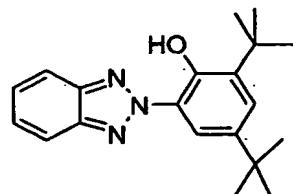
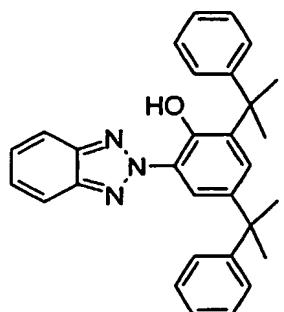




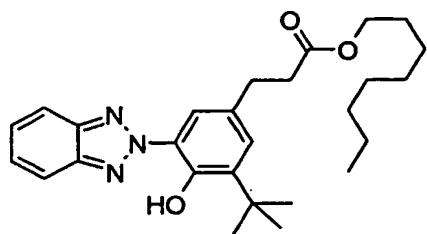
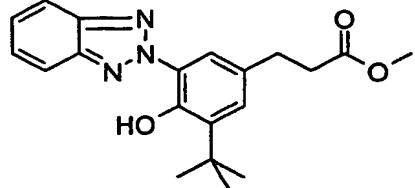
5



10

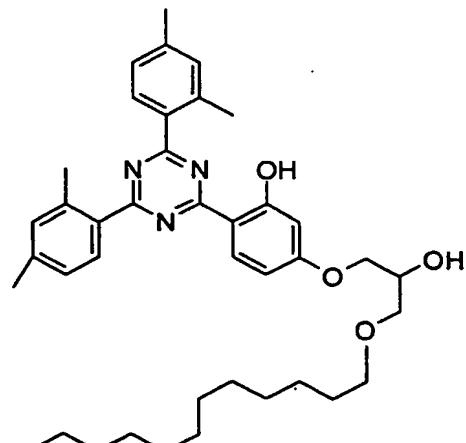
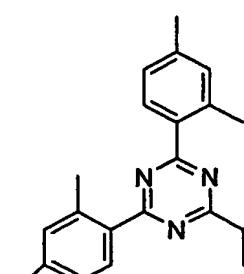


15

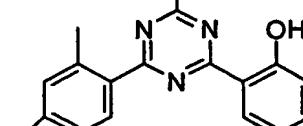


20

25



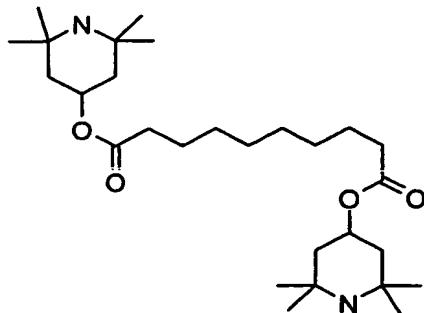
30



35



5



10

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp. = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand,

15

N = nematische Phase, S = smektische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar. Δn bedeutet optische Anisotropie (589 nm, 20 °C), die Fließviskosität ν_{20} (mm²/sec) und die Rotationsviskosität γ_1 (mPa·s) wurden jeweils bei 20 °C bestimmt.

20

Beispiel M1

	PGU-2-F	8,00 %	Klärpunkt [°C]:	79,0
	PGU-3-F	6,50 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0938
25	CC-3-V1	11,00 %	γ_1 [mPa·s, 20 °C]:	62
	PCH-302	9,00 %	ν_{20} [mm ² /sec]:	1,79
	CCZU-3-F	14,00 %		
	CCP-V-1	7,00 %		
	CC-4-V	18,00 %		
30	CVCP-1V-OT	14,00 %		
	CC-5-V	8,00 %		
	CQG-3-F	4,50 %		

Beispiel M2

	PGU-2-F	8,00 %	Klärpunkt [°C]:	79,5
	PGU-3-F	4,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0947
5	CC-3-V1	11,00 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	64
	PCH-302	7,50 %	V ₁₀ [V]:	1,82
	CCZU-3-F	11,50 %		
	CCP-V-1	10,00 %		
	CC-4-V	18,00 %		
10	CVCP-1V-OT	14,00 %		
	CC-5-V	8,00 %		
	PCH-3Cl	8,00 %		

Beispiel M3

15	PGU-2-F	8,00 %	Klärpunkt [°C]:	79,5
	PGU-3-F	7,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0939
	CC-3-V1	11,00 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	67
	CCZU-3-F	14,00 %	V ₁₀ [V]:	1,77
20	CCP-V-1	13,50 %		
	CC-4-V	18,00 %		
	CVCP-1V-OT	12,00 %		
	CC-5-V	6,00 %		
	PCH-7F	5,00 %		
25	CQU-4-F	5,50 %		

Beispiel M4

	PGU-2-F	8,00 %	Klärpunkt [°C]:	79,0
	PGU-3-F	7,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0937
5	CCP-30CF ₃	0,50 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	66
	CC-3-V1	11,00 %	V ₁₀ [V]:	1,78
	PCH-302	6,00 %		
	CCZU-3-F	14,00 %		
	CCP-V-1	9,50 %		
10	CC-4-V	18,00 %		
	CVCP-1V-OT	12,50 %		
	CC-5-V	8,00 %		
	CQU-4-F	5,50 %		

Beispiel M5

	PGU-2-F	4,00 %	Klärpunkt [°C]:	81,0
	CCP-30CF ₃	8,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0932
	CC-3-V1	10,00 %	Δε [1 kHz, 20 °C]:	5,3
20	CCG-V-F	10,00 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	69
	PCH-301	9,00 %	d · Δn [μm, 20 °C]:	0,50
	CCP-V-1	15,00 %	Verdrillung [°]:	90
	CCP-V2-1	2,00 %	V ₁₀ [V]:	1,80
	CC-4-V	18,00 %		
25	CVCP-1V-OT	10,00 %		
	PUQU-2-F	6,00 %		
	PUQU-3-F	8,00 %		

Beispiel M6

	PGU-2-F	4,00 %	Klärpunkt [°C]:	79,0
	CCP-30CF ₃	7,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0938
5	CCZU-3-F	4,00 %	Δε [1 kHz, 20 °C]:	5,4
	CC-3-V1	10,00 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	69
	PCH-301	11,00 %	d · Δn [μm, 20 °C]:	0,50
	PCH-302	2,00 %	Twist [°]:	90
	CCP-V-1	15,00 %	V ₁₀ [V]:	1,77
10	CC-4-V	18,00 %		
	CVCP-1V-OT	15,00 %		
	PUQU-2-F	6,00 %		
	PUQU-3-F	8,00 %		

Beispiel M7

	PGU-2-F	3,00 %	Klärpunkt [°C]:	79,0
	CCP-30CF ₃	8,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0940
	CC-3-V1	10,00 %	Δε [1 kHz, 20 °C]:	5,2
20	PCH-301	11,00 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	67
	PCH-302	2,00 %	d · Δn [μm, 20 °C]:	0,50
	CCP-V-1	15,00 %	Twist [°]:	90
	CCP-V2-1	2,00 %	V ₁₀ [V]:	1,80
	CC-4-V	18,00 %		
25	CVCP-1V-OT	15,00 %		
	PUQU-1-F	8,00 %		
	PUQU-2-F	6,00 %		
	PUQU-3-F	2,00 %		

Beispiel M8

	CCP-20CF ₃	2,50 %
	CCP-30CF ₃	4,00 %
5	CVCP-1V-OT	11,00 %
	CDU-2-F	9,00 %
	CDU-3-F	9,00 %
	CDU-5-F	5,50 %
	CCZU-2-F	4,00 %
10	CCZU-3-F	13,50 %
	PUQU-2-F	4,00 %
	PUQU-3-F	6,00 %
	CC-3-V1	12,50 %
	CC-5-V	10,00 %
15	CCH-35	5,00 %
	CCH-501	4,00 %

Beispiel M9

20	PGU-2-F	8,00 %	S-N [°C]:	< -40,0
	PGU-3-F	6,00 %	Klärpunkt [°C]:	81,0
	CC-3-V1	10,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,1044
	CCP-V-1	16,00 %	Δε [1 kHz, 20 °C]:	5,2
	CCG-V-F	10,00 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	72
25	PCH-301	12,00 %	d · Δn [μm, 20 °C]:	0,50
	CC-4-V	18,00 %	Twist [°]:	90
	CVCP-1V-OT	10,00 %	V ₁₀ [V]:	1,84
	PUQU-2-F	5,00 %		
	PUQU-3-F	2,00 %		
30	CBC-33	3,00 %		

Beispiel M10

	PGU-2-F	6,00 %	S-N [°C]:	< -20,0
	CCP-20CF ₃	7,00 %	Klärpunkt [°C]:	82,0
5	CCP-30CF ₃	7,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0925
	CCP-40CF ₃	3,00 %		
	CC-3-V1	10,00 %		
	CCG-V-F	5,00 %		
	PCH-301	10,00 %		
10	CCP-V-1	16,00 %		
	CC-4-V	18,00 %		
	CVCP-1V-OT	8,00 %		
	PUQU-2-F	5,00 %		
	PUQU-3-F	5,00 %		

15

Beispiel M11

	PGU-2-F	4,00 %	S-N [°C]:	< -40,0
	CCP-30CF ₃	8,00 %	Klärpunkt [°C]:	81,0
20	CC-3-V1	10,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0930
	CCG-V-F	10,00 %	Δε [1 kHz, 20 °C]:	5,0
	PCH-301	10,00 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	67
	CCP-V-1	16,00 %	d · Δn [μm, 20 °C]:	0,50
	CCP-V2-1	3,00 %	Twist [°]:	90
25	CC-4-V	18,00 %	V ₁₀ [V]:	1,85
	CVCP-1V-OT	8,00 %		
	PUQU-2-F	5,00 %		
	PUQU-3-F	8,00 %		

30

35

Beispiel M12

	PGU-2-F	9,50 %
	PGU-3-F	9,50 %
5	PGU-5-F	2,00 %
	CDU-2-F	3,00 %
	CCZU-3-F	14,50 %
	CVCP-1V-OT	10,00 %
	CCP-V-1	5,50 %
10	CC-4-V	12,00 %
	CC-5-V	7,00 %
	CC-3-V1	13,00 %
	PUQU-2-F	6,00 %
	PUQU-3-F	8,00 %

15

Beispiel M13

	PGU-2-F	9,00 %
	PGU-3-F	8,00 %
20	CCZU-2-F	2,50 %
	CCZU-3-F	11,00 %
	CGZP-3-OT	8,00 %
	CVCP-1V-OT	9,00 %
	CCP-V-1	3,00 %
25	CC-4-V	12,00 %
	CC-5-V	5,00 %
	PCH-302	5,00 %
	CC-3-V1	13,00 %
	PUQU-2-F	6,50 %
30	PUQU-3-F	8,00 %

Beispiel M14

	PGU-2-F	9,50 %
	PGU-3-F	9,50 %
5	PGU-5-F	2,50 %
	CCZU-2-F	4,00 %
	CCZU-3-F	14,00 %
	CVCP-1V-OT	11,00 %
	CCP-V-1	3,50 %
10	CC-3-V	19,00 %
	CC-3-V1	13,00 %
	PUQU-2-F	6,00 %
	PUQU-3-F	8,00 %

15

Beispiel M15

	PGU-2-F	9,50 %
	PGU-3-F	8,00 %
20	CCZU-2-F	4,00 %
	CCZU-3-F	8,00 %
	CGZP-3-OT	8,50 %
	CVCP-1V-OT	10,00 %
	CCP-V-1	3,00 %
25	CC-3-V	20,00 %
	CC-5-V	2,50 %
	CC-3-V1	12,00 %
	PUQU-2-F	6,50 %
	PUQU-3-F	8,00 %

30

35

Beispiel M16

	PGU-2-F	5,00 %	Klärpunkt [°C]:	82,0
	CCP-20CF ₃	2,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0936
5	CCP-30CF ₃	6,00 %	Δε [1 kHz, 20 °C]:	6,3
	CCZU-3-F	5,00 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	72
	CC-3-V1	10,00 %	d · Δn [μm, 20 °C]:	0,50
	CCG-V-F	10,00 %	Verdrillung [°]:	90
	PCH-301	6,00 %	V ₁₀ [V]:	1,67
10	CCP-V-1	14,00 %		
	CC-4-V	18,00 %		
	CVCP-1V-OT	10,00 %		
	PUQU-2-F	6,00 %		
	PUQU-3-F	8,00 %		

15

Beispiel M17

	CVCP-1V-OT	15,00 %	Klärpunkt [°C]:	79,5
	CDU-2-F	10,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0783
20	CDU-3-F	10,00 %	Δε [1 kHz, 20 °C]:	9,6
	CCZU-2-F	4,00 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	87
	CCZU-3-F	15,00 %		
	CCZU-5-F	3,00 %		
	PUQU-2-F	4,50 %		
25	PUQU-3-F	5,50 %		
	CC-3-V1	13,00 %		
	CC-4-V	12,00 %		
	CC-5-V	8,00 %		

30

35

Beispiel M18

	PGU-2-F	2,00 %	Klärpunkt [°C]:	80,0
	CCP-30CF ₃	8,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0930
5	CC-3-V1	10,00 %	Δε [1 kHz, 20 °C]:	5,5
	PCH-301	12,00 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	69
	CCP-V-1	14,00 %	d · Δn [μm, 20 °C]:	0,50
	CCP-V2-1	2,00 %	Verdrillung [°]:	90
	CC-4-V	18,00 %	V ₁₀ [V]:	1,78
10	CVCP-1V-OT	17,00 %		
	PUQU-1-F	8,00 %		
	PUQU-2-F	6,00 %		
	PUQU-3-F	3,00 %		

Beispiel M19

	PGU-2-F	3,00 %	Klärpunkt [°C]:	80,0
	CCP-30CF ₃	7,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0938
	CC-3-V1	10,00 %	Δε [1 kHz, 20 °C]:	5,5
20	PCH-301	10,00 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	69
	CCP-V-1	15,00 %	d · Δn [μm, 20 °C]:	0,50
	CCP-V2-1	5,00 %	Verdrillung [°]:	90
	CC-4-V	18,00 %	V ₁₀ [V]:	1,77
	CVCP-3V-OT	15,00 %		
25	PUQU-1-F	8,00 %		
	PUQU-2-F	6,00 %		
	PUQU-3-F	3,00 %		

Beispiel M20

	PGU-2-F	7,00 %
	PGU-3-F	6,00 %
5	CCP-20CF ₃	7,00 %
	CCP-30CF ₃	7,00 %
	CC-3-V1	10,00 %
	PCH-301	12,00 %
	PCH-302	3,00 %
10	CCZU-3-F	14,00 %
	CCP-V-1	6,00 %
	CC-4-V	18,00 %
	CVCP-1V-OT	10,00 %

Beispiel M21

	PGU-2-F	8,00 %	Klärpunkt [°C]:	81,0
	PGU-3-F	8,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,1029
	PGU-5-F	3,00 %	Δε [1 kHz, 20 °C]:	4,9
20	CC-3-V1	10,00 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	69
	CCP-V-1	14,00 %	d · Δn [μm, 20 °C]:	0,50
	CCZU-3-F	3,00 %	Verdrillung [°]:	90
	CCP-20CF ₃	7,00 %	V ₁₀ [V]:	1,88
	CCP-30CF ₃	6,00 %		
25	PCH-301	13,00 %		
	CC-4-V	18,00 %		
	CVCP-1V-OT	10,00 %		

Beispiel M22

	PGU-2-F	8,00 %	S-N [°C]:	< -40,0
	PGU-3-F	8,00 %	Klärpunkt [°C]:	80,0
5	PGU-5-F	2,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,1029
	CC-5-V	16,00 %	Δε [1 kHz, 20 °C]:	5,4
	CC-3-V1	10,00 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	73
	CCP-V-1	9,00 %	d · Δn [μm, 20 °C]:	0,50
	CCZU-3-F	8,00 %	Verdrillung [°]:	90
10	CCP-20CF ₃	7,00 %	V ₁₀ [V]:	1,81
	CCP-30CF ₃	7,00 %		
	PCH-301	10,00 %		
	PCH-302	7,00 %		
	CVCP-1V-OT	8,00 %		

15

Beispiel M23

	PGU-2-F	8,00 %	S-N [°C]:	< -40,0
	PGU-3-F	6,00 %	Klärpunkt [°C]:	79,0
20	CCP-1F.F.F	2,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0928
	CCP-20CF ₃	7,00 %	Δε [1 kHz, 20 °C]:	6,1
	CCP-30CF ₃	6,00 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	75
	CC-3-V1	10,00 %	d · Δn [μm, 20 °C]:	0,50
	PCH-301	8,00 %	Verdrillung [°]:	90
25	CCZU-2-F	2,00 %	V ₁₀ [V]:	1,56
	CCZU-3-F	13,00 %		
	CCP-V-1	2,00 %		
	CCG-V-F	10,00 %		
	CC-4-V	18,00 %		
30	CVCP-1V-OT	8,00 %		

Beispiel M24

	PGU-2-F	8,00 %	S-N [°C]:	< -40,0
	PGU-3-F	8,00 %	Klärpunkt [°C]:	79,0
5	PGU-5-F	4,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,1037
	CC-3-V1	10,00 %	Δε [1 kHz, 20 °C]:	5,1
	CCP-V-1	13,00 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	71
	CCG-V-F	10,00 %	d · Δn [μm, 20 °C]:	0,50
	CCZU-3-F	3,00 %	Verdrillung [°]:	90
10	CCP-30CF ₃	7,00 %	V ₁₀ [V]:	1,66
	PCH-301	11,00 %		
	CC-4-V	18,00 %		
	CVCP-1V-OT	8,00 %		

Beispiel M25

	PGU-2-F	8,00 %	S-N [°C]:	< -40,0
	PGU-3-F	6,00 %	Klärpunkt [°C]:	78,0
	CCP-2F.F.F	3,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0936
20	CCP-20CF ₃	6,00 %	Δε [1 kHz, 20 °C]:	5,6
	CCP-30CF ₃	4,00 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	74
	CC-3-V1	10,00 %	d · Δn [μm, 20 °C]:	0,50
	PCH-301	10,00 %	Verdrillung [°]:	90
	PCH-302	3,00 %	V ₁₀ [V]:	1,68
25	CCZU-2-F	2,00 %		
	CCZU-3-F	13,00 %		
	CCP-V-1	9,00 %		
	CC-4-V	18,00 %		
	CVCP-1V-OT	8,00 %		

Beispiel M26

	PGU-2-F	6,00 %
	CCP-20CF ₃	7,00 %
5	CCP-30CF ₃	7,00 %
	CCZU-3-F	9,00 %
	CC-3-V1	10,00 %
	PCH-301	7,00 %
	CCP-V-1	13,00 %
10	CC-4-V	18,00 %
	CVCP-1V-OT	9,00 %
	PUQU-2-F	6,00 %
	PUQU-3-F	8,00 %

15 Beispiel M27

	CCP-20CF ₃	2,00 %	Klärpunkt [°C]:	80,0
	CCP-30CF ₃	7,00 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0921
	CC-3-V1	10,00 %	Δε [1 kHz, 20 °C]:	6,3
20	CC-4-V	18,00 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	71
	PCH-301	6,00 %	d · Δn [μm, 20 °C]:	0,50
	CCP-V-1	14,00 %	Verdrillung [°]:	90
	CCG-V-F	10,00 %	V ₁₀ [V]:	1,62
	PUQU-1-F	8,00 %		
25	PUQU-2-F	6,00 %		
	PUQU-3-F	6,00 %		
	CVCP-1V-OT	13,00 %		

Beispiel M28

	CCP-20CF ₃	3,00 %
	CCP-30CF ₃	7,00 %
5	CC-3-V1	10,00 %
	CC-4-V	18,00 %
	PCH-301	3,00 %
	CCP-V-1	14,00 %
	CCG-V-F	10,00 %
10	PUQU-1-F	8,00 %
	PUQU-2-F	6,00 %
	PUQU-3-F	8,00 %
	CVCP-1V-OT	13,00 %

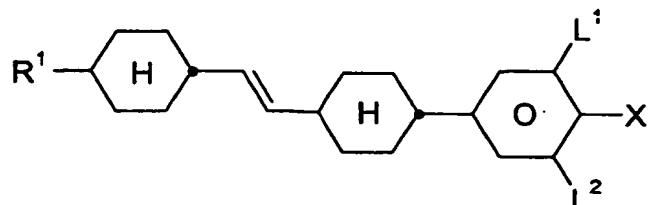
15 Beispiel M29

	CC-4-V	18,00 %	S-N [°C]:	< -20,0
	CC-3-V1	11,00 %	Klärpunkt [°C]:	82,5
	PCH-302	7,50 %	Δn [589 nm, 20 °C]:	0,0920
20	CCP-20CF ₃	8,00 %	Δε [1 kHz, 20 °C]:	6,8
	CCP-30CF ₃	8,00 %	γ ₁ [mPa·s, 20 °C]:	77
	CVCP-1V-OT	7,00 %	d · Δn [μm, 20 °C]:	0,50
	CCZU-3-F	13,00 %	Verdrillung [°]:	90
	CCP-3F.F.F	4,50 %	V ₁₀ [V]:	1,67
25	CCP-V-1	7,00 %		
	PGU-2-F	2,50 %		
	PGU-3-F	6,00 %		
	PUQU-2-F	3,00 %		
	PUQU-3-F	4,50 %		

30

Patentansprüche

1. Flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von
5 polaren Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder
mehrere Verbindungen der Formel I



enthält,

15 worin

20 R^1 einen halogenierten oder unsubstituierten Alkyl- oder
Alkoxyrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten
auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig
voneinander durch $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$, $-O-$, $-CO-O-$ oder $-O-CO-$ so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt
miteinander verknüpft sind,

25 X F, Cl, CN, halogenierter Alkylrest, halogenierter Alkenyl-
rest, halogenierter Alkoxyrest oder halogenierter
Alkenyloxyrest mit bis zu 6 C-Atomen,

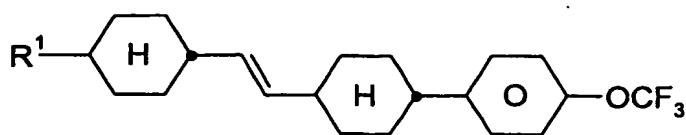
L^1 und L^2 jeweils unabhängig voneinander H oder F

30 bedeuten.

2. Flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verbindung der Formel I R^1 = Alkenyl ist.

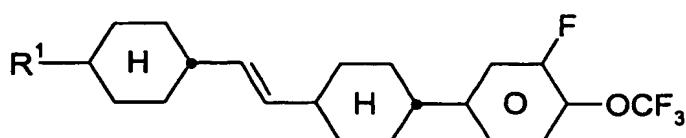
3. Flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es ein, zwei oder mehr Verbindungen der Formeln I-1 bis I-15 enthält,

10



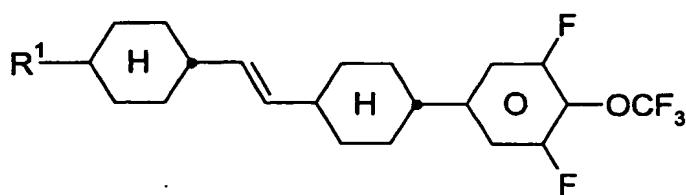
I-1

15



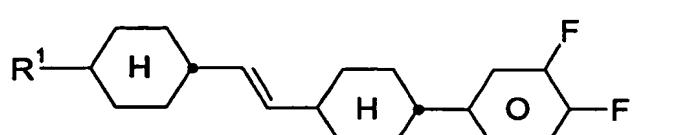
I-2

20



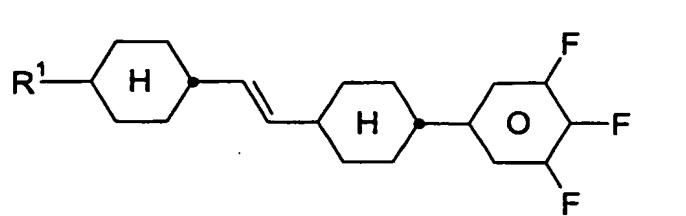
I-3

25



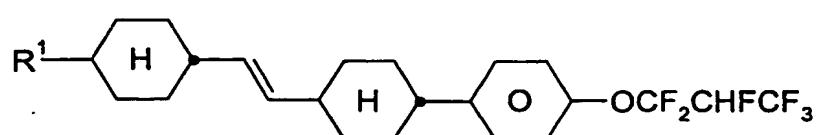
I-4

30



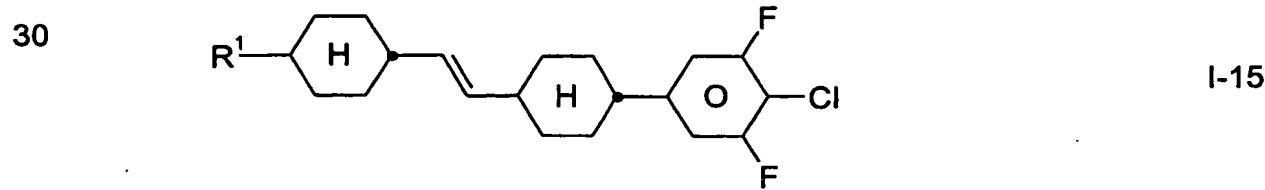
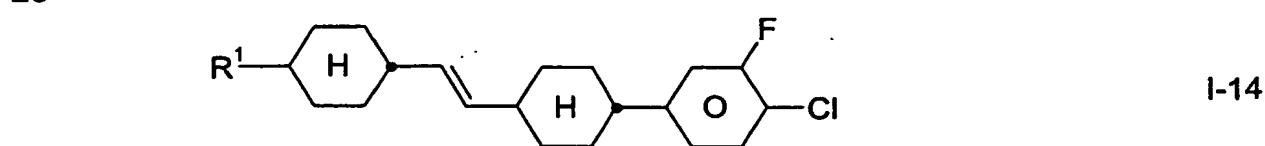
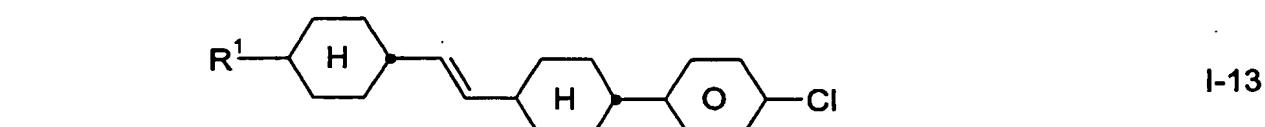
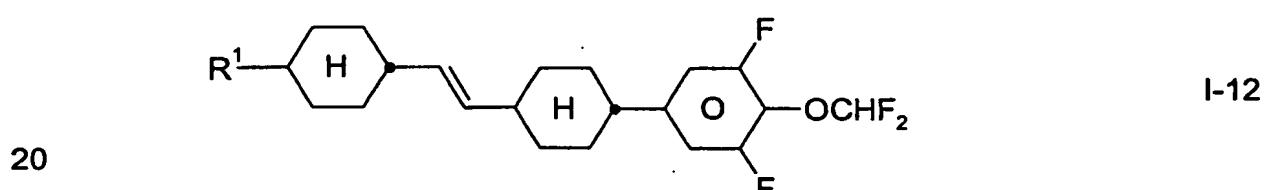
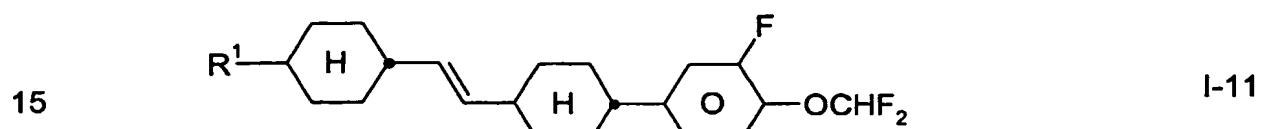
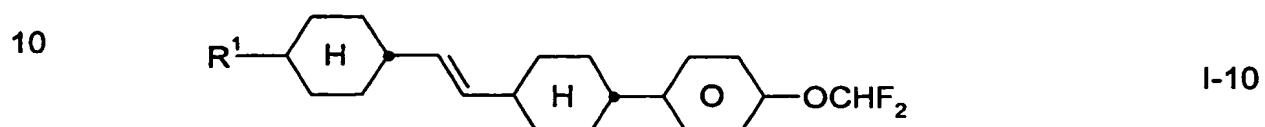
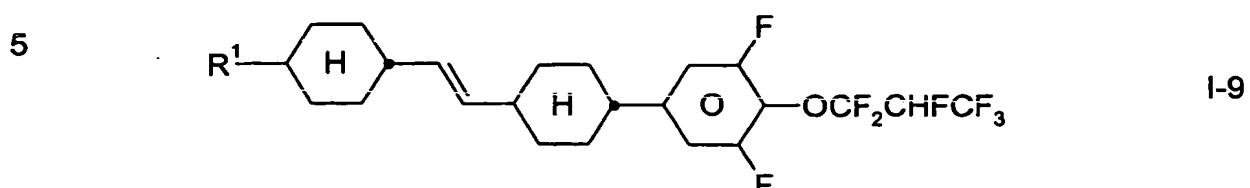
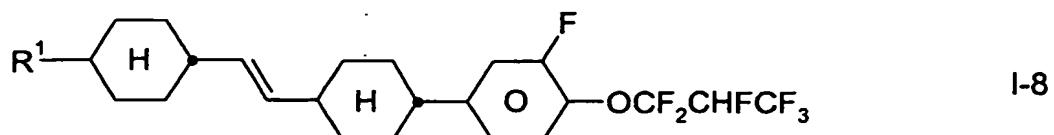
I-5

35



I-6

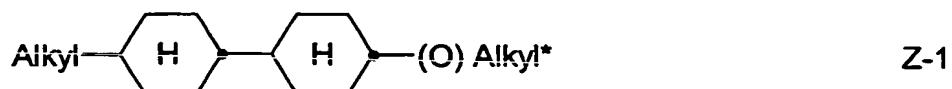
I-7



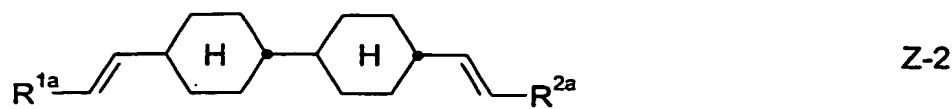
35 worin R^1 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

4. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es ein, zwei oder mehr Zweikern-Verbindungen der Formeln Z-1 bis Z-8,

5



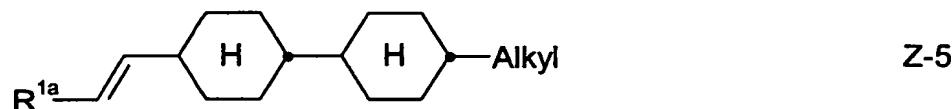
10



15



20



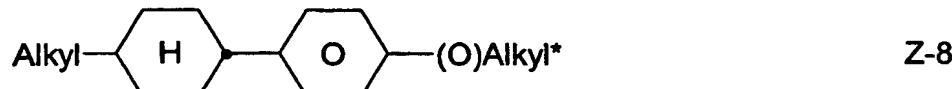
25



30



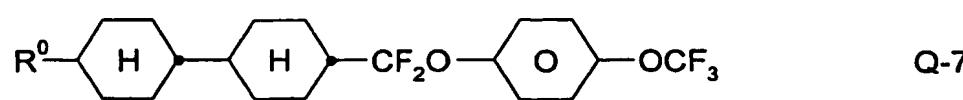
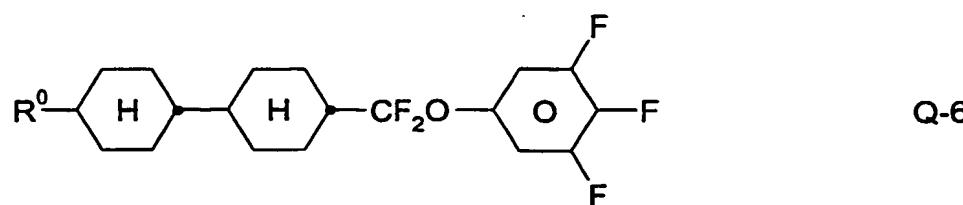
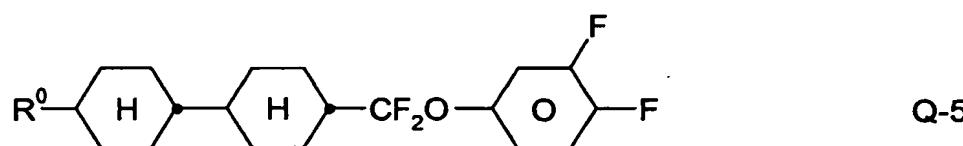
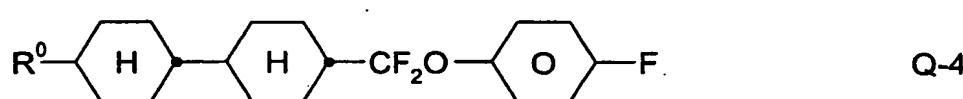
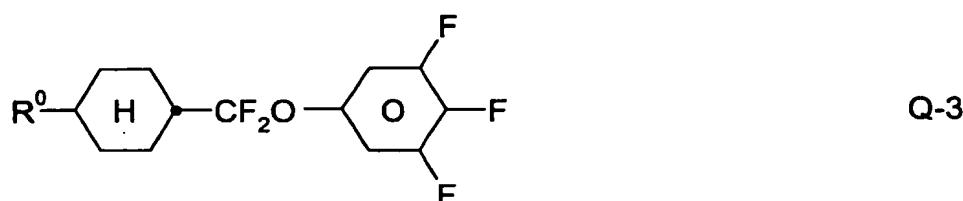
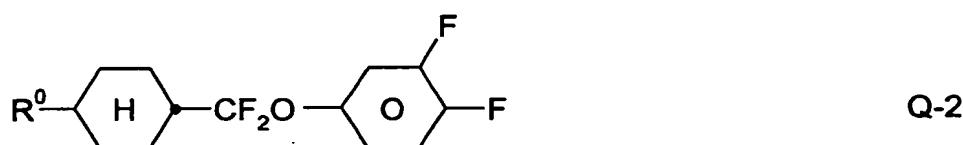
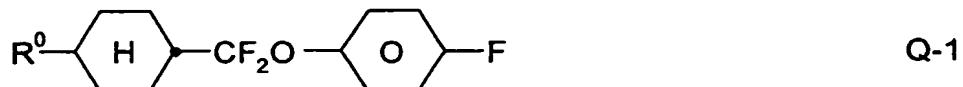
35

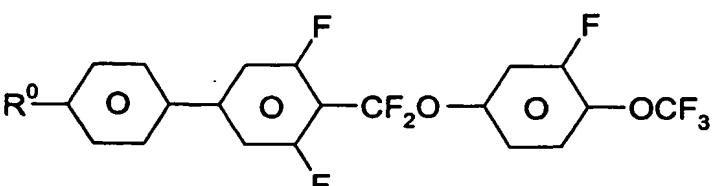
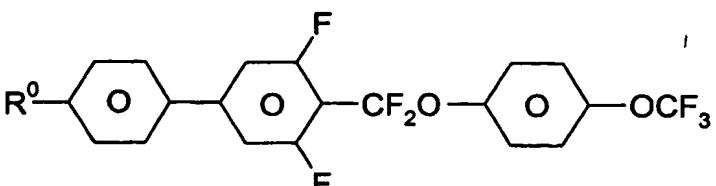
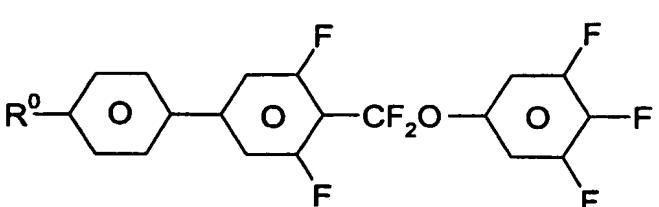
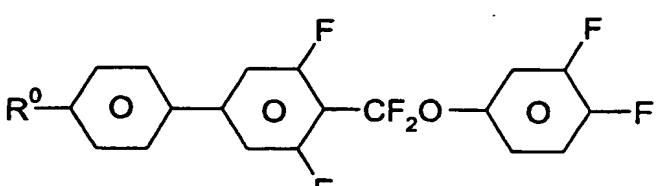
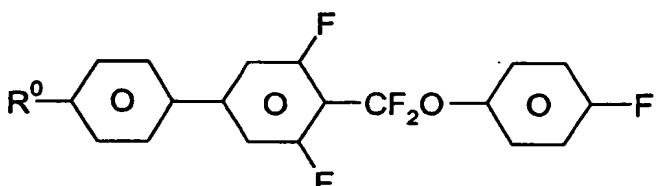
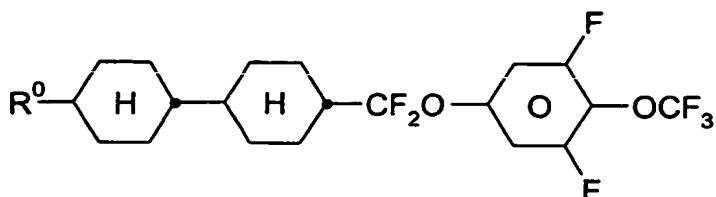
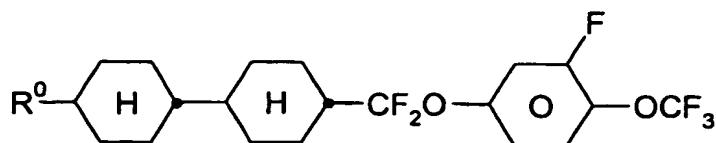


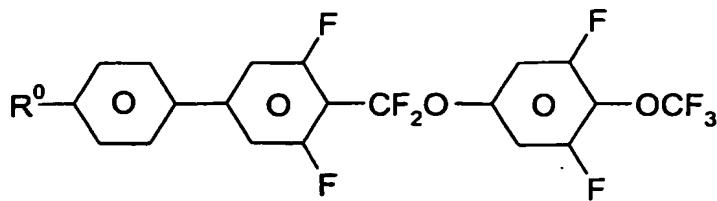
worin R^{1a} und R^{2a} jeweils unabhängig voneinander H, CH₃, C₂H₅ oder n-C₃H₇ und Alkyl und Alkyl* jeweils unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-7 C-Atomen bedeuten,

enthält.

5. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass es ein oder mehrere Verbindungen
5 der Formeln Q-1 bis Q-15,







Q-15

5

worin

R^0 n-Alkyl, Oxaalkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Fluoralkyl oder
10 Alkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen,

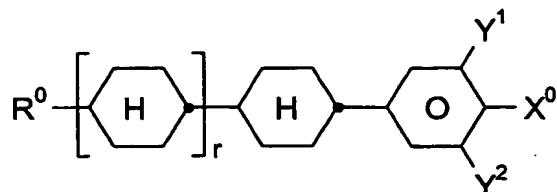
bedeutet,

enthält.

15

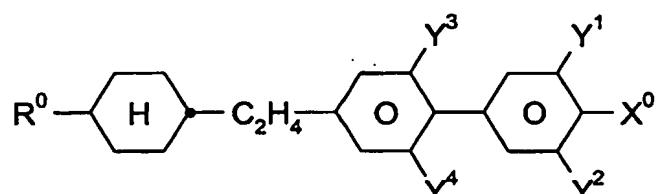
6. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II, III, IV, V und VI enthält:

20



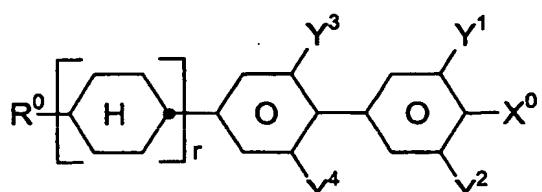
II

25



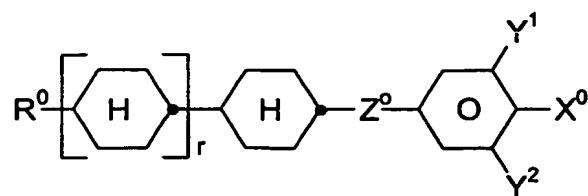
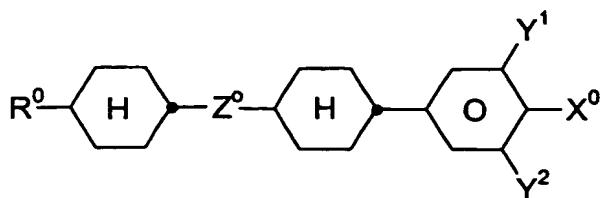
III

30



IV

35



worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

15 R⁰ n-Alkyl, Oxaalkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Fluoralkyl oder
Alkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen,

20 X⁰ F, Cl, halogeniertes Alkyl, halogeniertes Alkenyl,
halogeniertes Alkenyloxy oder halogeniertes Alkoxy mit
bis zu 6 C-Atomen,

25 Z⁰ -C₂F₄-, -CF=CF-, -C₂H₄-, -(CH₂)₄-, -OCH₂-, -CH₂O-,
-CF₂O- oder -OCF₂-,

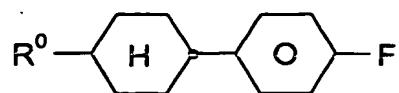
25 Y¹ bis Y⁴ jeweils unabhängig voneinander H oder F,

25 r 0 oder 1.

30 7. Flüssigkristallines Medium nach Anspruch 6, dadurch gekenn-
zeichnet, dass der Anteil an Verbindungen der Formeln I bis VI
zusammen im Gesamtgemisch mindestens 50 Gew.-% beträgt.

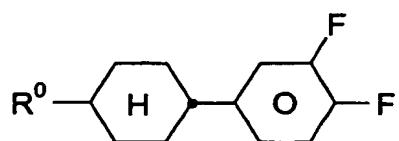
8. Flüssigkristallines Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formeln K-1 bis K-27,

5



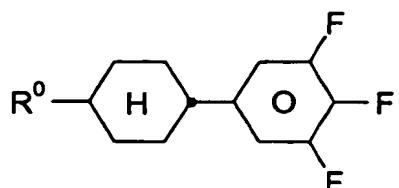
K-1

10



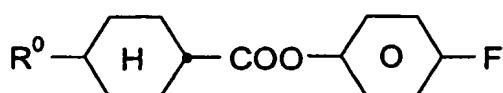
K-2

15



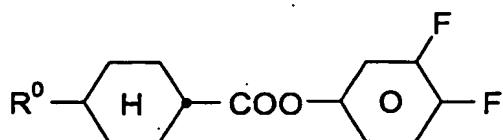
K-3

20



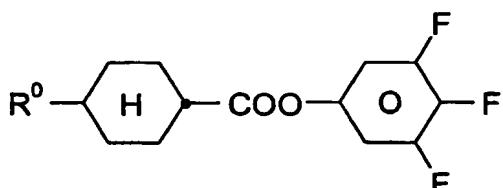
K-4

25



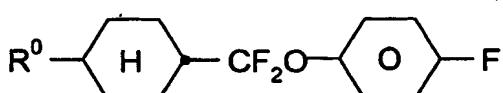
K-5

30



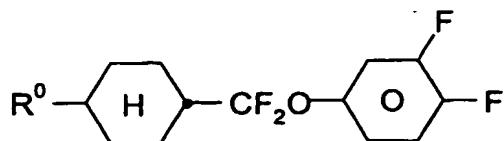
K-6

35



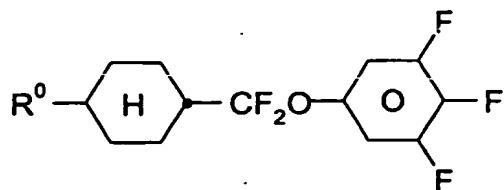
K-7

- 79 -



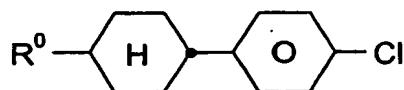
K-8

5



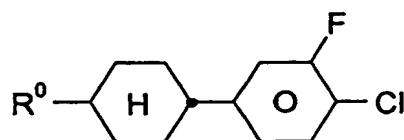
K-9

10



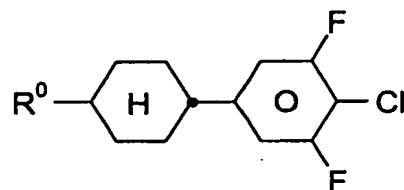
K-10

15



K-11

20



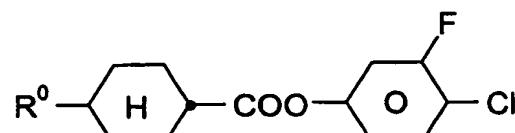
K-12

25



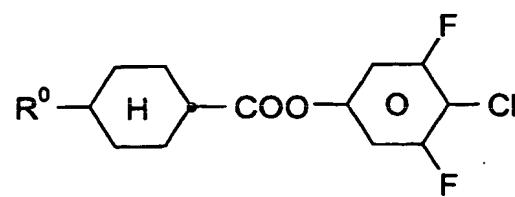
K-13

30



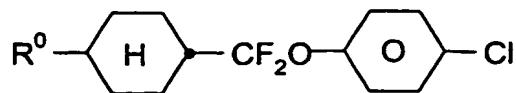
K-14

35

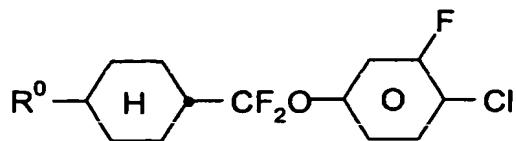


K-15

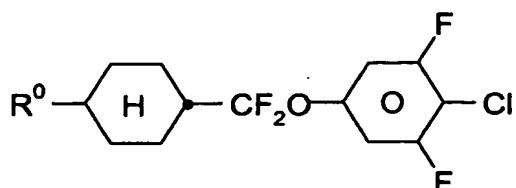
- 80 -



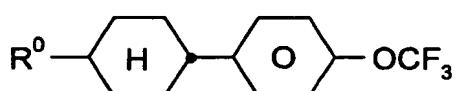
K-16



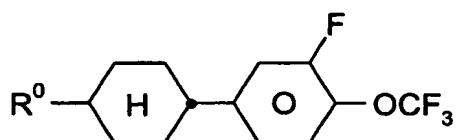
K-17



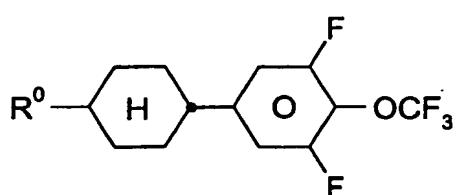
K-18



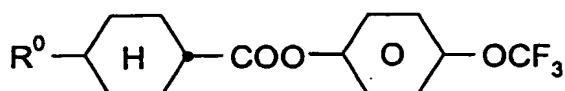
K-19



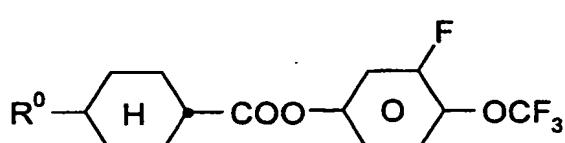
K-20



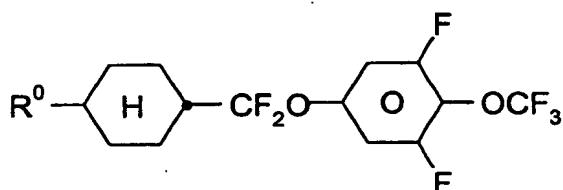
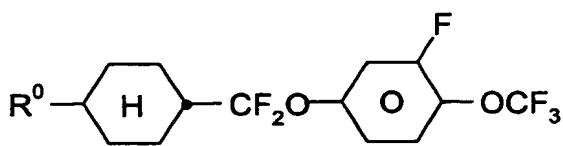
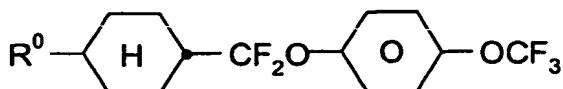
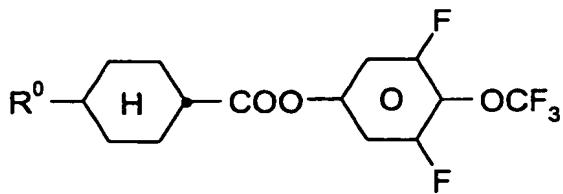
K-21



K-22



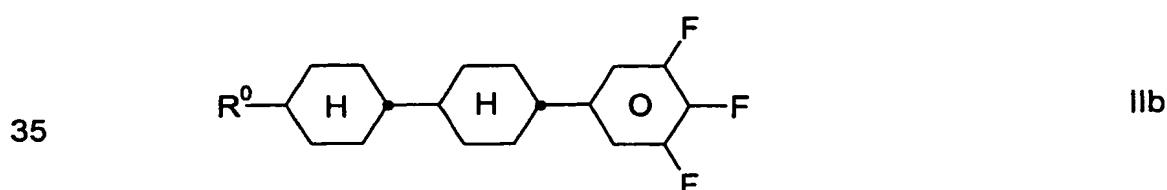
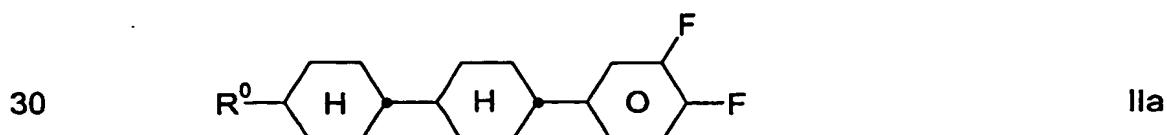
K-23



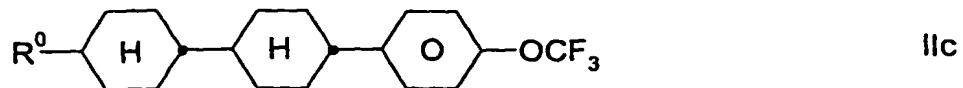
worin R⁰, die in Anspruch 6 angegebenen Bedeutungen hat,

enthält.

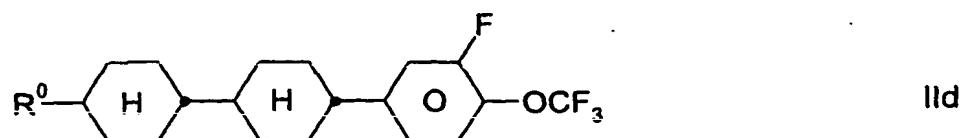
9. Flüssigkristallines Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere Verbindungen der Formeln IIa bis IIg,



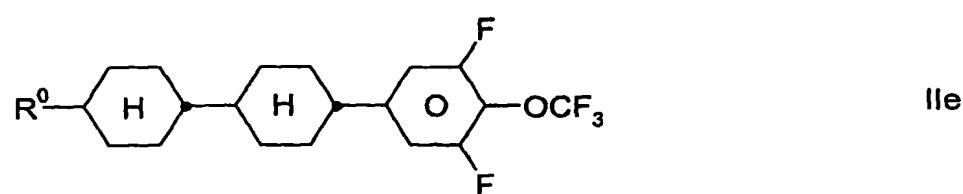
- 82 -



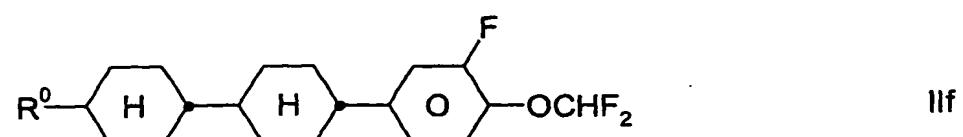
5



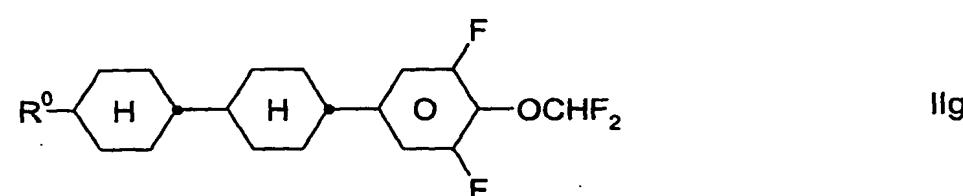
10



15



20



85

worin R^0 die in Anspruch 6 angegebenen Bedeutungen hat,

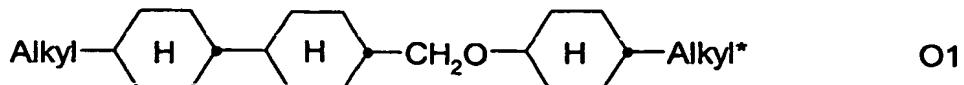
enthält

30

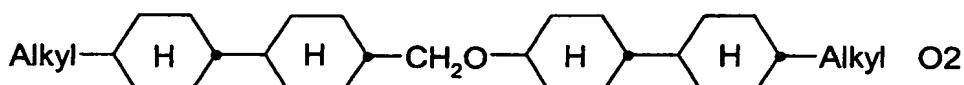
35

10. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es ein oder mehrere Verbindungen der Formeln O1 und O2,

5



10



worin

15

Alkyl und Alkyl* jeweils unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-7 Kohlenstoffatomen bedeuten,

enthält.

20

11. Flüssigkristallines Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Verbindungen der Formel I im Gesamtgemisch 0,5 bis 40 Gew.% beträgt.

12. Verwendung des flüssigkristallinen Mediums nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 für elektrooptische Zwecke.

25

13. Elektrooptische Flüssigkristallanzeige enthaltend ein flüssigkristallines Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11.

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/005234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K19/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 05 189 A (MERCK PATENT GMBH) 27 June 1996 (1996-06-27) abstract; claims; examples; tables -----	1-3, 6-9, 11-13
X	EP 0 727 406 A (MERCK PATENT GMBH) 21 August 1996 (1996-08-21) cited in the application abstract; claims; examples -----	1-3, 6-9, 11-13
Y	WO 95/30723 A (MERCK PATENT GMBH) 16 November 1995 (1995-11-16) pages 71-74; claims -----	1-13
Y	DE 100 20 061 A (MERCK PATENT GMBH) 7 December 2000 (2000-12-07) pages 30-51; claims; examples 1-57 ----- -/-	1-13

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

23 July 2004

Date of mailing of the International search report

04/08/2004

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kiernan, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/005234

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 35 09 170 A (MERCK PATENT GMBH) 18 September 1986 (1986-09-18) pages 20-21; example 1 page 31; example A page 32; example B -----	1,12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 552 (C-1006), 20 November 1992 (1992-11-20) -& JP 04 210669 A (DAINIPPON INK & CHEM INC), 31 July 1992 (1992-07-31) abstract page 4; table page 5; table -----	1,3,12
X	EP 0 588 291 A (CHISSO CORP) 23 March 1994 (1994-03-23) claims; examples 6,7 page 24; table 1 -----	1,11,12
X	EP 0 688 754 A (CHISSO CORP) 27 December 1995 (1995-12-27) abstract; claims; examples page 22; table 1 -----	1,3,4, 6-9, 11-13
X	EP 0 571 916 A (CHISSO CORP) 1 December 1993 (1993-12-01) cited in the application page 6; table 1 claims examples 1-8 -----	1,3,4, 6-9, 11-13
X	EP 0 422 958 A (CHISSO CORP) 17 April 1991 (1991-04-17) Formula Ia', Ib', Iba page 4 Formula Ib page 6 pages 12-17; examples 1,2,4,10; table claims -----	1,12
X	EP 0 470 590 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 12 February 1992 (1992-02-12) page 14; table 3 examples 6,8,10,12 -----	1,3,12
X	EP 0 704 512 A (CHISSO CORP) 3 April 1996 (1996-04-03) page 28; claims 3,10; example 7 -----	1,3,6-8, 11-13
		-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/005234

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 122 292 A (CHISSO PETROCHEMICAL CORP ; CHISSO CORP (JP)) 8 August 2001 (2001-08-08) page 33; example 15 page 34; example 17 -----	1,3-9, 11-13
X	DE 100 18 599 A (MERCK PATENT GMBH) 9 November 2000 (2000-11-09) page 15; examples 1-3 abstract; claims -----	1,3,6,7, 9,11-13
X	EP 0 934 919 A (CHISSO CORP) 11 August 1999 (1999-08-11) page 38; example 20 page 49, lines 5-10 -----	1,3,6-9, 11-13
X	EP 0 950 651 A (CHISSO CORP) 20 October 1999 (1999-10-20) page 44; example 24 -----	1,3,6-9, 11-13
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31 May 1999 (1999-05-31) -& JP 11 029582 A (CHISSO CORP), 2 February 1999 (1999-02-02) abstract page 99, last paragraph; example 28 -----	1,3,6-9, 11-13
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 03, 27 February 1998 (1998-02-27) -& JP 09 302344 A (CHISSO CORP), 25 November 1997 (1997-11-25) abstract page 35; example 14 -----	1,3,6,7, 9,11-13
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 08, 30 June 1998 (1998-06-30) -& JP 10 067694 A (CHISSO CORP), 10 March 1998 (1998-03-10) abstract page 42, last paragraph -----	1,3,6-9, 11-13
X	WO 00/39063 A (CHISSO CORP) 6 July 2000 (2000-07-06) pages 53-54; example 16 -----	1,3,6-9, 11-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005234

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 19505189	A	27-06-1996	DE	19505189 A1		27-06-1996
			DE	59509577 D1		11-10-2001
			EP	0727406 A1		21-08-1996
			JP	8253436 A		01-10-1996
			US	5679285 A		21-10-1997
EP 0727406	A	21-08-1996	DE	19505189 A1		27-06-1996
			DE	59509577 D1		11-10-2001
			EP	0727406 A1		21-08-1996
			JP	8253436 A		01-10-1996
			US	5679285 A		21-10-1997
WO 9530723	A	16-11-1995	DE	4416455 A1		16-11-1995
			DE	4434851 A1		04-04-1996
			DE	4441963 A1		16-11-1995
			DE	4442842 A1		05-06-1996
			DE	19511632 A1		02-10-1996
			AU	2526395 A		29-11-1995
			CN	1147829 A , B		16-04-1997
			DE	59510621 D1		08-05-2003
			WO	9530723 A1		16-11-1995
			EP	0759058 A1		26-02-1997
			JP	10501795 T		17-02-1998
			US	6017469 A		25-01-2000
DE 10020061	A	07-12-2000	DE	10020061 A1		07-12-2000
			JP	2001011448 A		16-01-2001
			TW	538267 B		21-06-2003
			US	6544602 B1		08-04-2003
DE 3509170	A	18-09-1986	DE	3509170 A1		18-09-1986
			JP	7072148 B		02-08-1995
			JP	61215336 A		25-09-1986
			JP	3002429 B2		24-01-2000
			JP	9296172 A		18-11-1997
JP 04210669	A	31-07-1992		NONE		
EP 0588291	A	23-03-1994	JP	3326821 B2		24-09-2002
			JP	6092924 A		05-04-1994
			DE	69301987 D1		02-05-1996
			DE	69301987 T2		12-09-1996
			EP	0588291 A1		23-03-1994
			US	5370822 A		06-12-1994
EP 0688754	A	27-12-1995	AU	676542 B2		13-03-1997
			AU	6219794 A		26-09-1994
			DE	69413808 D1		12-11-1998
			EP	0688754 A1		27-12-1995
			JP	3418398 B2		23-06-2003
			US	5641432 A		24-06-1997
			AT	171929 T		15-10-1998
			WO	9420443 A1		15-09-1994
EP 0571916	A	01-12-1993	JP	2732335 B2		30-03-1998
			JP	5331464 A		14-12-1993
			AT	143685 T		15-10-1996
			AU	3984293 A		02-12-1993

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005234

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0571916	A		CN 1087664 A DE 69305109 D1 DE 69305109 T2 EP 0571916 A1 SG 70953 A1 US 5358662 A	08-06-1994 07-11-1996 06-03-1997 01-12-1993 21-03-2000 25-10-1994
EP 0422958	A	17-04-1991	JP 1929838 C JP 3127748 A JP 6062462 B AT 104939 T DE 69008473 D1 DE 69008473 T2 EP 0422958 A1 KR 166067 B1 US 5055220 A	12-05-1995 30-05-1991 17-08-1994 15-05-1994 01-06-1994 25-08-1994 17-04-1991 20-03-1999 08-10-1991
EP 0470590	A	12-02-1992	JP 4095041 A JP 4095042 A JP 4095043 A DE 69106452 D1 DE 69106452 T2 EP 0470590 A1 HK 1005183 A1 US 5208386 A	27-03-1992 27-03-1992 27-03-1992 16-02-1995 01-06-1995 12-02-1992 24-12-1998 04-05-1993
EP 0704512	A	03-04-1996	JP 3389697 B2 JP 8073857 A DE 69515409 D1 DE 69515409 T2 EP 0704512 A1 US 5645759 A	24-03-2003 19-03-1996 13-04-2000 03-08-2000 03-04-1996 08-07-1997
EP 1122292	A	08-08-2001	JP 2001288470 A DE 60100368 D1 DE 60100368 T2 EP 1122292 A2 US 2002066887 A1	16-10-2001 24-07-2003 29-04-2004 08-08-2001 06-06-2002
DE 10018599	A	09-11-2000	DE 10018599 A1 JP 2000345161 A US 6399162 B1	09-11-2000 12-12-2000 04-06-2002
EP 0934919	A	11-08-1999	JP 2961650 B2 JP 10101599 A AU 4320597 A EP 0934919 A1 CN 1237952 A WO 9813323 A1 KR 2000048579 A US 2002166994 A1	12-10-1999 21-04-1998 17-04-1998 11-08-1999 08-12-1999 02-04-1998 25-07-2000 14-11-2002
EP 0950651	A	20-10-1999	JP 10101600 A AU 4320697 A EP 0950651 A1 US 6254941 B1 WO 9813324 A1	21-04-1998 17-04-1998 20-10-1999 03-07-2001 02-04-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005234

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 11029582	A 02-02-1999	NONE		
JP 09302344	A 25-11-1997	NONE		
JP 10067694	A 10-03-1998	NONE		
WO 0039063	A 06-07-2000	DE 19982965 T0 WO 0039063 A1 US 6576303 B1		26-04-2001 06-07-2000 10-06-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/005234

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K19/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 195 05 189 A (MERCK PATENT GMBH) 27. Juni 1996 (1996-06-27) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele; Tabellen -----	1-3, 6-9, 11-13
X	EP 0 727 406 A (MERCK PATENT GMBH) 21. August 1996 (1996-08-21) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele -----	1-3, 6-9, 11-13
Y	WO 95/30723 A (MERCK PATENT GMBH) 16. November 1995 (1995-11-16) Seiten 71-74; Ansprüche -----	1-13
Y	DE 100 20 061 A (MERCK PATENT GMBH) 7. Dezember 2000 (2000-12-07) Seiten 30-51; Ansprüche; Beispiele 1-57 -----	1-13
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- *'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *'P' Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

23. Juli 2004

04/08/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kiernan, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005234

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 35 09 170 A (MERCK PATENT GMBH) 18. September 1986 (1986-09-18) Seiten 20-21; Beispiel 1 Seite 31; Beispiel A Seite 32; Beispiel B -----	1,12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 016, Nr. 552 (C-1006), 20. November 1992 (1992-11-20) -& JP 04 210669 A (DAINIPPON INK & CHEM INC), 31. Juli 1992 (1992-07-31) Zusammenfassung Seite 4; Tabelle Seite 5; Tabelle -----	1,3,12
X	EP 0 588 291 A (CHISSO CORP) 23. März 1994 (1994-03-23) Ansprüche; Beispiele 6,7 Seite 24; Tabelle 1 -----	1,11,12
X	EP 0 688 754 A (CHISSO CORP) 27. Dezember 1995 (1995-12-27) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele Seite 22; Tabelle 1 -----	1,3,4, 6-9, 11-13
X	EP 0 571 916 A (CHISSO CORP) 1. Dezember 1993 (1993-12-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 6; Tabelle 1 Ansprüche Beispiele 1-8 -----	1,3,4, 6-9, 11-13
X	EP 0 422 958 A (CHISSO CORP) 17. April 1991 (1991-04-17) Formula Ia', Ib', Iba Seite 4 Formula Ib Seite 6 Seiten 12-17; Beispiele 1,2,4,10; Tabelle Ansprüche -----	1,12
X	EP 0 470 590 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 12. Februar 1992 (1992-02-12) Seite 14; Tabelle 3 Beispiele 6,8,10,12 -----	1,3,12
X	EP 0 704 512 A (CHISSO CORP) 3. April 1996 (1996-04-03) Seite 28; Ansprüche 3,10; Beispiel 7 -----	1,3,6-8, 11-13
		-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005234

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 122 292 A (CHISSO PETROCHEMICAL CORP ; CHISSO CORP (JP)) 8. August 2001 (2001-08-08) Seite 33; Beispiel 15 Seite 34; Beispiel 17 -----	1,3-9, 11-13
X	DE 100 18 599 A (MERCK PATENT GMBH) 9. November 2000 (2000-11-09) Seite 15; Beispiele 1-3 Zusammenfassung; Ansprüche -----	1,3,6,7, 9,11-13
X	EP 0 934 919 A (CHISSO CORP) 11. August 1999 (1999-08-11) Seite 38; Beispiel 20 Seite 49, Zeilen 5-10 -----	1,3,6-9, 11-13
X	EP 0 950 651 A (CHISSO CORP) 20. Oktober 1999 (1999-10-20) Seite 44; Beispiel 24 -----	1,3,6-9, 11-13
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1999, Nr. 05, 31. Mai 1999 (1999-05-31) -& JP 11 029582 A (CHISSO CORP), 2. Februar 1999 (1999-02-02) Zusammenfassung Seite 99, letzter Absatz; Beispiel 28 -----	1,3,6-9, 11-13
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1998, Nr. 03, 27. Februar 1998 (1998-02-27) -& JP 09 302344 A (CHISSO CORP), 25. November 1997 (1997-11-25) Zusammenfassung Seite 35; Beispiel 14 -----	1,3,6,7, 9,11-13
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1998, Nr. 08, 30. Juni 1998 (1998-06-30) -& JP 10 067694 A (CHISSO CORP), 10. März 1998 (1998-03-10) Zusammenfassung Seite 42, letzter Absatz -----	1,3,6-9, 11-13
X	WO 00/39063 A (CHISSO CORP) 6. Juli 2000 (2000-07-06) Seiten 53-54; Beispiel 16 -----	1,3,6-9, 11-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005234

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19505189	A	27-06-1996	DE	19505189 A1		27-06-1996
			DE	59509577 D1		11-10-2001
			EP	0727406 A1		21-08-1996
			JP	8253436 A		01-10-1996
			US	5679285 A		21-10-1997
EP 0727406	A	21-08-1996	DE	19505189 A1		27-06-1996
			DE	59509577 D1		11-10-2001
			EP	0727406 A1		21-08-1996
			JP	8253436 A		01-10-1996
			US	5679285 A		21-10-1997
WO 9530723	A	16-11-1995	DE	4416455 A1		16-11-1995
			DE	4434851 A1		04-04-1996
			DE	4441963 A1		16-11-1995
			DE	4442842 A1		05-06-1996
			DE	19511632 A1		02-10-1996
			AU	2526395 A		29-11-1995
			CN	1147829 A , B		16-04-1997
			DE	59510621 D1		08-05-2003
			WO	9530723 A1		16-11-1995
			EP	0759058 A1		26-02-1997
			JP	10501795 T		17-02-1998
			US	6017469 A		25-01-2000
DE 10020061	A	07-12-2000	DE	10020061 A1		07-12-2000
			JP	2001011448 A		16-01-2001
			TW	538267 B		21-06-2003
			US	6544602 B1		08-04-2003
DE 3509170	A	18-09-1986	DE	3509170 A1		18-09-1986
			JP	7072148 B		02-08-1995
			JP	61215336 A		25-09-1986
			JP	3002429 B2		24-01-2000
			JP	9296172 A		18-11-1997
JP 04210669	A	31-07-1992	KEINE			
EP 0588291	A	23-03-1994	JP	3326821 B2		24-09-2002
			JP	6092924 A		05-04-1994
			DE	69301987 D1		02-05-1996
			DE	69301987 T2		12-09-1996
			EP	0588291 A1		23-03-1994
			US	5370822 A		06-12-1994
EP 0688754	A	27-12-1995	AU	676542 B2		13-03-1997
			AU	6219794 A		26-09-1994
			DE	69413808 D1		12-11-1998
			EP	0688754 A1		27-12-1995
			JP	3418398 B2		23-06-2003
			US	5641432 A		24-06-1997
			AT	171929 T		15-10-1998
			WO	9420443 A1		15-09-1994
EP 0571916	A	01-12-1993	JP	2732335 B2		30-03-1998
			JP	5331464 A		14-12-1993
			AT	143685 T		15-10-1996
			AU	3984293 A		02-12-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005234

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0571916	A		CN 1087664 A DE 69305109 D1 DE 69305109 T2 EP 0571916 A1 SG 70953 A1 US 5358662 A	08-06-1994 07-11-1996 06-03-1997 01-12-1993 21-03-2000 25-10-1994
EP 0422958	A	17-04-1991	JP 1929838 C JP 3127748 A JP 6062462 B AT 104939 T DE 69008473 D1 DE 69008473 T2 EP 0422958 A1 KR 166067 B1 US 5055220 A	12-05-1995 30-05-1991 17-08-1994 15-05-1994 01-06-1994 25-08-1994 17-04-1991 20-03-1999 08-10-1991
EP 0470590	A	12-02-1992	JP 4095041 A JP 4095042 A JP 4095043 A DE 69106452 D1 DE 69106452 T2 EP 0470590 A1 HK 1005183 A1 US 5208386 A	27-03-1992 27-03-1992 27-03-1992 16-02-1995 01-06-1995 12-02-1992 24-12-1998 04-05-1993
EP 0704512	A	03-04-1996	JP 3389697 B2 JP 8073857 A DE 69515409 D1 DE 69515409 T2 EP 0704512 A1 US 5645759 A	24-03-2003 19-03-1996 13-04-2000 03-08-2000 03-04-1996 08-07-1997
EP 1122292	A	08-08-2001	JP 2001288470 A DE 60100368 D1 DE 60100368 T2 EP 1122292 A2 US 2002066887 A1	16-10-2001 24-07-2003 29-04-2004 08-08-2001 06-06-2002
DE 10018599	A	09-11-2000	DE 10018599 A1 JP 2000345161 A US 6399162 B1	09-11-2000 12-12-2000 04-06-2002
EP 0934919	A	11-08-1999	JP 2961650 B2 JP 10101599 A AU 4320597 A EP 0934919 A1 CN 1237952 A WO 9813323 A1 KR 2000048579 A US 2002166994 A1	12-10-1999 21-04-1998 17-04-1998 11-08-1999 08-12-1999 02-04-1998 25-07-2000 14-11-2002
EP 0950651	A	20-10-1999	JP 10101600 A AU 4320697 A EP 0950651 A1 US 6254941 B1 WO 9813324 A1	21-04-1998 17-04-1998 20-10-1999 03-07-2001 02-04-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005234

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 11029582	A	02-02-1999	KEINE		
JP 09302344	A	25-11-1997	KEINE		
JP 10067694	A	10-03-1998	KEINE		
WO 0039063	A	06-07-2000	DE WO US	19982965 T0 0039063 A1 6576303 B1	26-04-2001 06-07-2000 10-06-2003